

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

Grigorij A. SKLOVSKY

Ingénieur chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉSINES MÉTHACRYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ. — GAZ
NATURELS ET GAZ DE CRACKING.

Soutenues, en Juillet 1939, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER *Président.*

M. LEMARCHANDS. } *Membres du Jury.*
J. COLONGE }

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

Grigorij A. SKLOVSKY

Ingénieur chimiste E. C. I. L.

Licencié ès-sciences.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉSINES MÉTHACRYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ. — GAZ
NATURELS ET GAZ DE CRACKING.

Soutenues, en Juillet 1939, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER . . . *Président.*

M. LEMARCHANDS. } *Membres du Jury.*

J. COLONGE . . . }

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1939

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, **, Q I.

Assesseur

M. VANEY, *, Q I., †.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, **, Q I., †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, Q I.

RIGOLLOT, *, Q I.

COUTURIER, *, Q I., †.

Professeurs

MM. DULAC, *, Q I.	<i>Calcul différentiel et intégral.</i>
DOUIN, *, **, Q I.	<i>Botanique.</i>
MEUNIER, O. *, Q I.	<i>Chimie industrielle.</i>
SIRE, *, Q I., †.	<i>Mécanique rationnelle et appliquée.</i>
VANEY, *, Q I., †.	<i>Zoologie.</i>
CARDOT, *, Q I.	<i>Physiologie générale.</i>
ROMAN, *, Q I.	<i>Géologie.</i>
LOCQUIN, *, Q I.	<i>Chimie générale.</i>
LONGCHAMBON, *, **, Q I., †.	<i>Minéralogie.</i>
DÉJARDIN, *, Q I.	<i>Physique générale.</i>
SOLLAUD, Q I.	<i>Zoologie.</i>
THIBAUD, Q A.	<i>Physique expérimentale.</i>
LEMARCHANDS, *, Q I.	<i>Chimie appliquée</i>
EYRAUD, Q I.	<i>Mathématiques.</i>
FROMAGEOT, Q A.	<i>Chimie biologique.</i>
AUMÉRAS, Q A.	<i>Chimie physique.</i>

Maîtres de conférences et Chargés de cours

MM. DŒUVRE, Q I.	<i>Chimie organique.</i>
PRETTRE	<i>Chimie.</i>
KUHNER	<i>Botanique.</i>
LAVAL	<i>Minéralogie.</i>

Maître de conférences adjoint

M. BONNET, *, Q I.	<i>Zoologie générale et agricole.</i>
----------------------------	---------------------------------------

Chargés de cours complémentaires

Mlle BACHRACH, Q I.	<i>Physiologie.</i>
MM. DUFAY, Q I.	<i>Astronomie et Physique supérieure.</i>
VIRET, Q I.	<i>Etude des roches.</i>
RANSON.	<i>Géométrie supérieure.</i>
TRONCHET, Q A.	<i>Botanique.</i>
MAYET, *, Q I., †.	<i>Anthropologie.</i>
PELOSSE, Q I.	<i>Sériciculture.</i>
DARESTE DE LA CHAVANNE, Q I.	<i>Géographie physique.</i>
SEYEWETZ, *, Q I.	<i>Matières colorantes artificielles.</i>

Secrétaire

M. ROUX, Q A.



A MON MAÎTRE

LE PROFESSEUR L. MEUNIER

Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon.

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle.

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie.

Officier de la Légion d'honneur.

Hommage de profond respect et de vive
reconnaissance.

A MONSIEUR J. COLONGE

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon.
Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle.

Témoignage de ma profonde gratitude pour
la sollicitude avec laquelle il m'a conseillé.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AU SOUVENIR DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Faible témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MA SOEUR

A MES AMIS

AVANT-PROPOS

C'est dans les Laboratoires de la chaire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon qu'a été effectuée la présente étude.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. le Professeur MEUNIER des conseils qu'il a bien voulu me donner et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer. Une longue étude entraîne souvent des heures d'incertitude et même de découragement ; sa paternelle bienveillance me les a épargnées.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à M. J. COLONGE, qui m'a toujours réservé le meilleur accueil et ne m'a pas ménagé l'appui de sa grande compétence.

Je remercie M. GIBELLO, de la Société Nobel Française, d'avoir bien voulu mettre à notre disposition le méthacrylate de méthyle et une partie du méthacrylate d'éthyle, nécessaires pour l'élaboration du présent travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉSINES MÉTHACRYLIQUES

INTRODUCTION

Le développement considérable de la fabrication et des applications des résines synthétiques est un fait caractéristique dans l'ensemble des industries relevant de la chimie organique à ce jour.

Cela tient, d'une part, à la facilité d'obtention de ces résines à partir de matières premières bon marché et, parfois même, à partir de produits résiduels et, d'autre part, au nombre toujours croissant de leurs possibilités d'applications.

L'industrie des matières plastiques et la fabrication des laques et vernis sont les deux domaines principaux susceptibles d'assurer l'écoulement des résines synthétiques.

Les qualités des résines synthétiques diffèrent considérablement les unes des autres et constituent une gamme de propriétés très étendue, dans laquelle nous pouvons choisir, selon les nécessités, les résines de constitution chimique convenable.

Parmi les produits les plus récents, ayant une importance capitale dans la fabrication des verres de sécurité et susceptibles d'ailleurs de nombreuses possibilités d'application, il convient de signaler les résines acryliques et méthacryliques.

On entend par résines acryliques les produits obtenus par polymérisation des dérivés de l'acide acrylique $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COOH}$; l'acide méthacrylique en est le dérivé α méthylé.

Les acides libres, esters, nitriles, amides et autres dérivés apparte-

nant à cette classe sont définis par la double liaison éthylénique, conjuguée avec celle du groupement carboxyle, ou celle d'un groupement azoté (amide, nitrile).

Le groupement : $\text{CH}^2 = \text{CH} -$, ou groupement vinylique, est caractérisé par une propension très grande à se polymériser. La lumière, la chaleur et les peroxydes catalysent cette transformation.

Les propriétés de dureté et d'aspect des produits polymérisés, qui varient suivant les matières employées et suivant les conditions de l'opération, présentent une gamme de résines allant depuis les masses élastiques, caoutchouteuses, jusqu'à des produits durs, incolores et parfaitement transparents. Une telle variété de propriétés devait naturellement déterminer des recherches actives dans ce domaine en vue de la découverte de corps nouveaux à propriétés intéressantes.

Avant d'entreprendre l'exposé de notre travail, nous allons rappeler rapidement l'histoire des diverses résines acryliques et méthacryliques et les applications industrielles auxquelles elles ont donné lieu.

Nous passerons en revue successivement et succinctement les études déjà publiées sur la polymérisation :

- A. — De l'acide acrylique ;
- B. — Des esters acryliques ;
- C. — Des fonctions dérivées de l'acide acrylique ;
- D. — Des dérivés méthacryliques.

A. — ACIDE ACRYLIQUE $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COOH}$

Préparation.

I. — MÉTHODES DE PRÉPARATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE PAR OXYDATION.

La première préparation de l'acide acrylique a été faite par REDTENBACHER [1], en oxydant l'acroléine par l'oxygène de l'air en présence d'oxyde d'argent.

La méthode générale de TRILLAT [2] donne, à partir de l'alcool allylique, beaucoup d'acroléine et 7 % seulement d'acide acrylique :



On a, dernièrement, pris un brevet pour la préparation de l'acide acrylique par oxydation de l'acroléine en solution benzénique, sous pression [3].

II. — PRÉPARATION A PARTIR DES ACIDES PROPIONIQUES.

L'acide β -chloropropionique se décompose par chauffage en acide acrylique et acide chlorhydrique. Pour améliorer le rendement, on peut le distiller en présence d'acrylate de sodium [4], ou le chauffer avec de la soude aqueuse [5] :



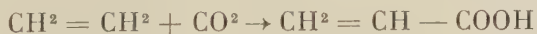
Une méthode catalytique récente conseille l'emploi d'un catalyseur à grande surface [6].

Les acides iodopropionique, α - β -dibromopropionique, α - β -dichloropropionique donnent de l'acide acrylique par perte d'halogène ou d'acide halogéné, mais toutes ces méthodes de chimie générale ne peuvent pas intéresser l'industrie des matières plastiques en raison des difficultés de préparation de ces acides halogénés.

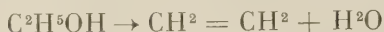
III. — MÉTHODES SYNTHÉTIQUES.

Ce sont les méthodes synthétiques qui ont été étudiées à partir du moment où l'on a reconnu l'intérêt industriel des résines acryliques.

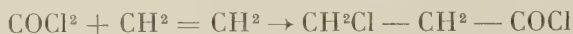
1° On a proposé de réaliser la synthèse par le passage d'un mélange d'anhydride carbonique et d'éthylène à 300° sur du sulfite ou du phosphate acide de sodium [7] :



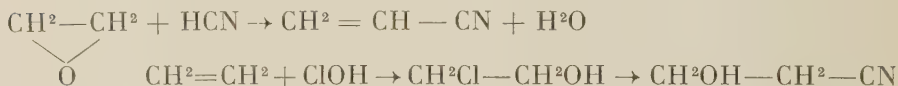
L'éthylène peut d'ailleurs prendre naissance dans la chambre de réaction, par passage d'un mélange de gaz carbonique et de vapeurs d'alcool sur un catalyseur de déshydratation :



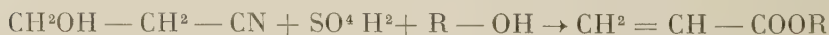
2° KLEBANSKY et TSCHWYTSCHALOWA [8] ont obtenu 30 % de chlorure d'acide β chloropropionique, qui se transforme facilement en acide acrylique, par action du phosgène sur l'éthylène dans le sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium et à une température inférieure à 0° :



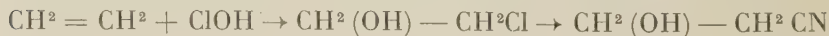
3° La synthèse la plus employée est réalisée à partir des dérivés de l'éthylène, que l'on condense avec du cyanure de sodium pour obtenir l'éthylène-cyanhydrine (cyanure de vinyle, nitrile acrylique) que l'on hydrolyse ensuite :



VAN DER BURG [9] hydrolyse avec une solution de soude et distille ensuite. Actuellement, on emploie couramment, pour l'hydrolyse et pour la déshydratation du nitrile hydroxylé, de l'acide sulfurique concentré ou dilué. En opérant en milieu alcoolique on obtient les esters acryliques correspondants :



4° On peut aussi partir de la chlorhydrine de glycol, obtenue par condensation de l'éthylène avec de l'acide hypochloreux [10] :



BAUM et HERMANN [11] préparent le nitrile de l'acide acrylique par passage de l'acide cyanhydrique et de l'éthylène sur un catalyseur à grande surface (charbon actif, gel de silice, cyanure de baryum) et l'hydrolysent dans une deuxième phase de l'opération :



Polymérisation de l'acide acrylique.

La polymérisation de l'acide acrylique sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, avec formation d'un produit solide, soluble dans l'eau, fut déjà signalée par LINNEMANN [12].

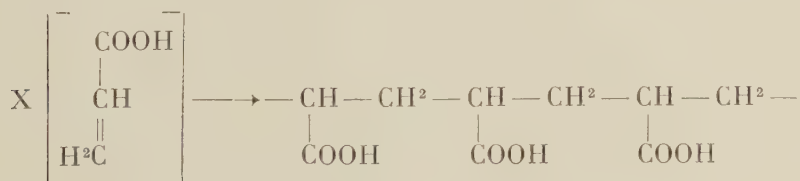
Mais ce sont la thèse de RÔHM [13] et les travaux de STAUDINGER [14] qui ont donné les premières explications des lois de polymérisation de l'acide acrylique, et qui ont ainsi fourni les bases de recherches scientifiques et industrielles, en vue de l'obtention et de l'étude des propriétés des différents polymères.

RÔHM étudie la condensation de l'acrylate de méthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium, et décrit l'obtention du dimère et du trimère. En outre, il étudie la forme solide du trimère, et observe aussi la pyrogénéation de ce corps.

STAUDINGER et KOHLSCHÜTTER [15] ont observé l'action accélératrice de l'oxygène pour la polymérisation à la chaleur et son action inhibitrice pour la photopolymérisation. Ils ont donné l'explication du mécanisme de la polymérisation par activation de certaines molécules, c'est-à-dire l'ouverture des doubles liaisons permettant la fixation d'autres molécules.

Ces soudures continuent, jusqu'à ce que l'énergie de la molécule activée soit épuisée, et il se forme ainsi des polymères formés de chaînes longues de monomères. Les chaînes croissantes présentent à leurs extrémités des valences libres qui finalement se saturent, par formation de cycles ou par combinaison avec le catalyseur, ou avec des molécules de solvant, ou encore avec des impuretés présentes. Le fait qu'on peut obtenir du monomère à partir du polymère rend probable la formation des chaînes par addition progressive.

ELLIS [16] indique les formules de ces réactions :



STAUDINGER et URECH [17] ont démontré, par l'examen aux rayons X, que les acides polyacryliques ont une structure amorphe, ce qui les conduit à classer les polyacrylates comme étant de structure comparable à celle des protéines, tandis que celle des alcools de polyvinyle les rapproche de l'amidon.

STAUDINGER et TROMMSDORFF [18] ont étudié la saponification des polyacrylates en vue de la détermination du poids moléculaire des différents acides polyacryliques. Ils donnent des indications et des formules pour le calcul de cette valeur à partir de la viscosité, et ils étudient les propriétés chimiques et physiques de ces polyacides.

Les catalyseurs de polymérisation sont, en général, les peroxydes organiques ou minéraux, tels que le peroxyde de benzoyle, l'eau oxygénée, etc. Les inhibiteurs, utilisés pour stabiliser les monomères, sont des corps phénoliques comme l'hydroquinone ou le pyrogallol.

On peut polymériser le monomère pur, en solution, en émulsion, ce qui donne des produits d'aspect physique et de constitution variable. On choisit le mode de polymérisation d'après l'emploi auquel est destinée la résine.

L'acide polyacrylique est insoluble dans l'acide monomère, et il précipite au cours de la polymérisation ; cette propriété est caractéristique pour l'acide acrylique, car les esters acryliques et les dérivés de l'acide méthacrylique sont solubles dans leurs monomères respectifs. L'acide polyacrylique est rarement utilisé seul et libre.

Le polyacrylate de sodium est employé, par exemple, comme agent dispersant des colorants insolubles tels que l'Ecarlate Indigo [19] dans l'industrie des vernis ; il entre aussi dans une composition qui donne, après polymérisation et vulcanisation, un caoutchouc synthétique [20].

ELLIS (*loc. cit.*) signale aussi son emploi pour l'adoucissement des eaux, de même que ses combinaisons avec la quinine, avec le bleu de méthylène et avec la nicotine pour la fabrication des vernis colorés et pour la préparation des liqueurs germicides.

B. — ESTERS ACRYLIQUES

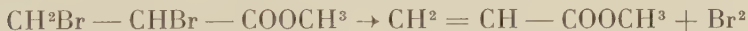
Préparation.

Les esters acryliques sont obtenus par estérification de l'acide libre ou de ses dérivés, ou encore par des procédés analogues à ceux décrits pour l'acide acrylique, en remplaçant les acides propioniques par les esters correspondants, ou en opérant dans un milieu alcoolique approprié.

L'ester éthylique peut être obtenu à partir d'une solution alcoolique d' α -bromopropionate d'éthyle, sur laquelle ont fait agir du zinc et de l'acide sulfurique [21], ou du zinc seul :



L'acrylate de méthyle est obtenu par l'action d'une solution méthylique d' α - β -dibromopropionate de méthyle sur du zinc activé par du mercure, de l'iode, du brome ou du chlore à température élevée [22] :



Un ester β -chloropropionique traité à température ordinaire (ou en refroidissant) par une solution de soude alcoolique à 20 % donne l'ester acrylique correspondant [23] :



On peut chauffer un chloropropionate à 200° et le faire passer sur une masse de contact (préparée par imprégnation de charbon actif ou de gel de silice avec une solution aqueuse de silicate de sodium et dessiccation entre 100° et 150°) [24], ou le mettre en contact avec des corps acides, peu volatils, tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc [25] :



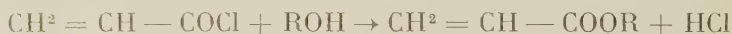
L'éthylène-cyanhydrine, traitée en solution alcoolique par l'acide sulfurique, donne de l'hydracrylate d'éthyle [26] qui est déshydraté par chauffage à 200° en présence d'acide phosphorique [27], ou avec du gel de silice imprégné d'acide sulfurique :



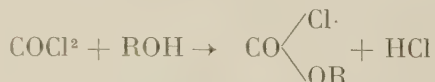
Le chauffage de ce nitrile à 160° en milieu acide déshydratant (acide sulfurique) en présence d'alcool donne l'éther correspondant [28] :



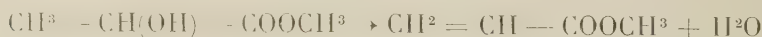
D'après des brevets américains, on prépare les esters acryliques en faisant agir le chlorure d'acide acrylique sur l'alcool ou le phénol correspondants, en éliminant l'acide chlorhydrique libéré par saturation avec une base, ou encore en opérant au sein d'un grand excès d'alcool [29] et [30] :



En faisant agir un alcool sur du phosgène, on obtient un ester chloré qui, chauffé avec un hydrocarbure éthylénique en présence d'halogénure de fer, d'aluminium, de bismuth ou de bore, donne un ester saturé qui peut perdre de l'acide chlorhydrique [31] :



La pyrogénéation de certaines substances organiques engendre des esters acryliques ; ainsi le lactate de méthyle à 500° donne 90 % d'acrylate de méthyle [32] :



Polymérisation des esters acryliques.

La facilité de polymérisation des esters acryliques a été signalée immédiatement après leur préparation, mais l'étude approfondie et

systématique de ce phénomène ne fut commencée qu'assez tard, et est encore fort incomplète ; c'est ainsi que les phénomènes obtenus par TOLLENS, en 1873 (*loc. cit.*), et par KAHLBAUM, en 1880 (*loc. cit.*), ne sont décrits que d'une façon très incomplète.

Ce sont surtout les travaux de STAUDINGER qui mettent en évidence les stades progressifs de la polymérisation, qui étudient ces stades et montrent les rapports existant entre le degré de polymérisation et les propriétés des polymères.

Nous reproduisons ci-dessous une classification des polymères signalée dans le livre d'ELLIS [33], extraite des travaux de STAUDINGER et TROMSDORFF (*loc. cit.*).

N ^o	Poids moléculaire	Degré de polymérisation	Propriétés du polymère
1	2.200	22	Huile visqueuse, incolore soluble en benzène.
2	4.000	40	Plus visqueuse que 1. Peut être étirée en fils.
3	7.800	78	Masse fluide, adhère au verre.
4	14.500	145	Plus résistante que 3, adhésion au verre plus forte. Gonfle légèrement dans le benzène avant de se dissoudre.
5	22.500	225	Plus résistante que 4, gonfle peu.
6	41.000	410	Très résistante, difficilement étirée en fils, gonfle dans le benzène et se dissout.
7	175.000	1.750	Masse caoutchouteuse. Gonfle beaucoup dans le benzène et donne ensuite une solution très visqueuse.
8	Frop élevée pour être déterminé.		Masse élastique très insoluble dans le benzène mais gonfle 450 fois sur son volume.

SCHMITT [34] décrit trois sortes d'éthers polyacryliques, qu'il classe d'après leur dureté, mais n'indique pas le rapport de cette

propriété avec le degré de polymérisation, car il s'agit d'une classification industrielle :

- 1^o Corps mous ;
- 2^o Corps moyens, encore plastiques à moins 15^o ;
- 3^o Corps durs, plastiques à 40^o seulement.

Actuellement, dans l'industrie, les propriétés physiques et chimiques des polymères différents sont bien connues et la préparation de corps à propriétés voulues détermine le choix des conditions de polymérisation.

L'une des difficultés du problème industriel consiste dans l'obtention d'une polymérisation régulière, car la polymérisation brusque, menée sans précautions, fournit des corps remplis de bulles. Pour obtenir des produits homogènes ne présentant pas de bulles avec le temps, il faut choisir une forme convenable pour les récipients de polymérisation [35], ou ajouter des ralentisseurs de polymérisation [36], ou encore opérer en émulsion. Dans ce dernier cas, le rôle de la température est moins important, mais on recommande alors l'emploi de stabilisateurs d'émulsion [37].

Les applications des dérivés acryliques.

Les propriétés générales des dérivés acryliques telles que la transparence, la stabilité, l'élasticité, les propriétés électriques, etc., rendent leur emploi intéressant dans un très grand nombre d'industries. Nous reproduisons quelques brevets choisis dans la multitude des revues et publications à ce sujet, pour montrer la grande variété des possibilités d'application de ces corps.

I. — REVÊTEMENTS SUR BOIS OU TISSUS.

La plus ancienne application des esters acryliques est leur emploi pour revêtements sur bois ou tissus. Ces revêtements sont obtenus par évaporation de couches minces d'ester polyacrylique en solution dans l'acétone ou dans l'acétate d'éthyle [38]. Ces films ainsi formés

sont souples, élastiques, résistants à l'eau et non attaquables aux réactifs habituels, surtout si on les durcit par exposition aux rayons ultra-violet.

II. — VERRES DE SÉCURITÉ.

En raison de leur transparence absolue, du manque de coloration, de la solidité à la lumière et du pouvoir adhésif au verre, les esters acryliques sont des produits employés comme liants dans la fabrication des verres de sécurité [39].

GIESEL [40] recommande l'emploi des polyacrylates d'éthyle et de méthyle comme couche interne entre des plaques de verre ou de celluloïd. Ces couches peuvent être introduites au moyen d'un tuyau mince entre les plaques bien espacées, et soumises ensuite à une pression à chaud [41]. La cellophane ou l'acétate de cellulose réunis par des esters polyacryliques donnent des verres transparents et incassables [42]. Des esters mixtes acryliques et vinyliques ont été proposés comme couches intermédiaires entre plaques de verres, et comme adhésifs en général [43].

Ayant trouvé que le pouvoir de durcissement est augmenté par le nombre des doubles liaisons éthyléniques, on a résolu le problème qui se présentait par suite de la faible dureté des « verres organiques » par rapport aux verres ordinaires, en employant des acrylates de polyalcools. Ainsi, on a plusieurs groupements vinyliques dans la molécule.

On peut, en outre, durcir en chauffant les polymères mous, obtenus à température inférieure à celle de la formation de bulles [44].

Les feuilles de résine d'acryle peuvent être employées seules comme substitut du verre [45], mais l'emploi de plastifiants augmente la viscosité et rend la couche plus résistante [46].

La plaque d'acrylate peut être renforcée par incorporation d'une grille métallique, en plongeant une toile métallique dans une solution concentrée de polymères et en la retirant ensuite pour dessiccation et durcissement [47].

III. — SUBSTITUTS DU CAOUTCHOUC.

RÔHM [48] a suggéré de chauffer des esters acryliques polymérisés avec du soufre, pour obtenir des matières caoutchouteuses.

On a également proposé, comme matériaux pour la couverture de parquets et comme substituts du cuir, les mélanges d'esters polyacryliques, d'assouplissants et de matières de charges telles que la poudre de liège, le talc et le noir de fumée [49].

L'acrylate de méthyle émulsionné par du Nékál BX donne, par chauffage avec de l'eau oxygénée de 70° à 80°, un latex, qu'on précipite par de l'acide chlorhydrique.

IV. — COLLES.

Une solution de polyacrylate d'éthyle à 10 % dans l'acétone est recommandée comme adhésif du papier ou des textiles, fixés sur des surfaces métalliques [50].

Les mélanges d'esters vinyliques et d'esters acryliques peuvent également être employés comme adhésifs [51].

V. — ENCREs D'IMPRIMERIE.

On a proposé la fabrication d'encres d'imprimerie à base de colorants solubles dans l'eau et d'une dispersion aqueuse de polymères acryliques [52].

VI. — ISOLATION ET IMPERMÉABILISATION.

On prépare des compositions isolantes pour les toiles et pour les câbles en mélangeant avec du papier, du mica et de la linoxyne des dérivés de polymérisation de l'acide acrylique [53 et 54].

Des feuilles imperméables aux gaz peuvent être utilisées pour la fabrication de masques à gaz. On les prépare en comprimant ensemble des couches alternées de cuir, de tissu ou de papier avec des films de 0,5 millimètre d'épaisseur en polyacrylate d'éthyle [55].

On a proposé un traitement d'imperméabilisation par immersion du tissu dans une solution de polyacrylate d'ammonium et par un traitement ultérieur du produit par l'acétate d'aluminium [56].

VII. — COMPOSITIONS POUR MOULAGES ET MATIÈRES PLASTIQUES.

On obtient des matières plastiques en traitant une solution chlo-

roformique d'ester acrylique avec du chlore en présence de lumière solaire [57]. Cette méthode, dit-on, augmente les propriétés mécaniques de la résine de même que sa résistance aux solvants.

Les polyacrylates et polyméthacrylates métalliques (sels d'argent, de mercure, de fer, de nickel et de cobalt) sont recommandés pour la fabrication de films à cause de leurs propriétés thermoplastiques intéressantes [58].

On obtient des poudres à mouler en polymérisant une émulsion obtenue par agitation ou par addition d'huile de ricin sulfonée.

Des masses pour disques de phonographe sont obtenues en malaxant de la poudre de fer avec des composés polyacryliques [59].

La condensation de l'acide polyacrylique avec des composés hydroxylés fournit des résines industrielles [60].

VIII. — FABRICATION DE VERNIS.

On propose des mélanges de composés acryliques avec des polymères vinyliques pour la fabrication de vernis [61].

En général, la fabrication des vernis offre un débouché très important pour les résines acryliques.

IX. — APPLICATIONS VARIÉES.

En mélangeant les résines d'acryle avec des poudres inertes et des pigments on obtient des substituts de la toile cirée, du cuir et du linoléum [62].

X. — COPOLYMÉRISATION.

Les produits acryliques se prêtent particulièrement bien à des copolymérisations avec d'autres corps polymérisables, ce qui, très souvent, apporte une amélioration très importante des propriétés. En soumettant un mélange d'acrylate d'éthyle et d'acétate de vinyle à l'action de la chaleur et de la lumière, en présence de catalyseurs convenables [63], ou en mélangeant de l'acide, un ester, ou du nitrile acrylique avec du styrène [64], on obtient des copolymères intéressants. Cette copolymérisation peut provoquer la trans-

formation de produits hydrolysables en lactones, lorsqu'on les traite par des acides forts [65]. Les corps ainsi obtenus, insolubles dans l'eau, sont recommandés pour former des vernis ou des adhésifs.

On peut polymériser des dérivés du butadiène avec le nitrile ou avec l'ester acrylique [66]. Ces copolymères peuvent être vulcanisés par du noir de fumée, et forment des masses plastiques analogues au caoutchouc. Des étheroxydes divers peuvent être mélangés avec l'acrylate de méthyle ou avec le nitrile, pour donner des masses plastiques se rapprochant soit du celluloid, soit du caoutchouc [67].

La polymérisation de ces mélanges est facilitée par la présence de terpènes cycliques non saturés, comme ceux qui contiennent l'essence de térébenthine ou la colophane [68].

Lionel GARSIDE [69] indique que le mélange avec la nitrocellulose est une des applications les plus intéressantes des acrylates, car seules les résines acryliques éliminent les défauts du celluloid actuel. L'addition d'esters acryliques améliore les propriétés générales du celluloid, sans pourtant diminuer sa ténacité et d'autres qualités essentielles.

C. — FONCTIONS DÉRIVÉES DE L'ACIDE ACRYLIQUE

I. — Nitrile acrylique. $\text{CN} - \text{CH} = \text{CH}^2$

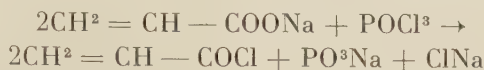
VAN DER BURG [70] a obtenu ce nitrile en déshydratant par l'anhydride phosphorique le nitrile hydracrylique, formé par action du cyanure de sodium sur la monochlorhydrine de glycol :



Ce nitrile se polymérise très facilement ; par saponification, le polymère donne des acides polyacryliques que l'on peut estérifier [71]. Le produit partiellement hydrolysé pourrait remplacer la gelatine dans la fabrication des films photographiques [72].

II. — Chlorure d'acide acrylique. $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COCl}$

Le chlorure d'acide acrylique a été préparé par MOUREU [73], qui fait réagir de l'oxychlorure de phosphore sur l'acrylate de sodium :



On peut aussi faire passer les vapeurs du chlorure de l'acide α -chloropropionique sur des catalyseurs susceptibles d'enlever l'acide chlorhydrique [74] :



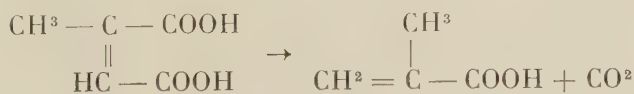
Ce chlorure d'acide donne, avec les alcools, les esters acryliques correspondants.

Il se polymérise, sous l'action de la lumière et d'une base qui n'entre pas en réaction, en une masse brune, pratiquement insoluble [75].

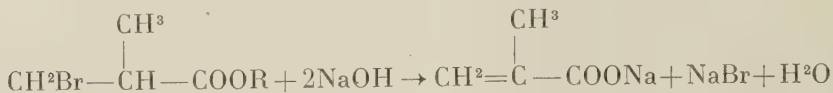
On a proposé des résines solubles pour l'industrie des vernis, obtenues en mélangeant avec de la nitrocellulose des polymères, du chlorure d'acide et du nitrile acrylique, polymères formés par action de substances qui réagissent sur les groupements chlorés et cyanés [76].

D. — L'ACIDE MÉTHACRYLIQUE ET SES DÉRIVÉS

La première préparation de l'acide méthacrylique a été effectuée par FRANKLAND et DUPPA [77], puis par KOLBE à partir de l'acide citraconique :

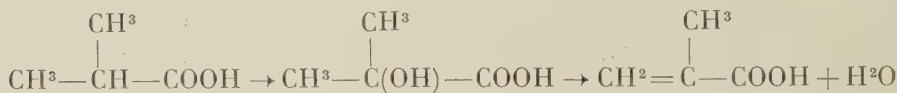


LOSSEN et GERLACH [78] obtenaient les esters méthacryliques en éliminant, par de la soude, l'acide halogéné des esters isobutyriques α ou β halogénés :



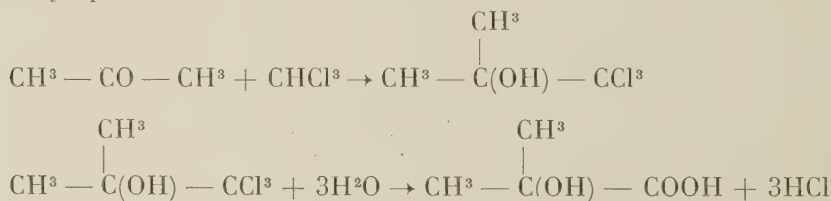
MARKOWNIKOFF [79] opérait avec de la baryte, sans pourtant augmenter le rendement, tandis que par l'emploi de bases organiques telles que la diéthylaniline ou la quinoléine [80], l'opération se fait aisément.

MAYER traite de l'acide isobutyrique par le permanganate de potassium, et déshydrate l'acide hydroxyisobutyrique formé par du trichlorure de phosphore :

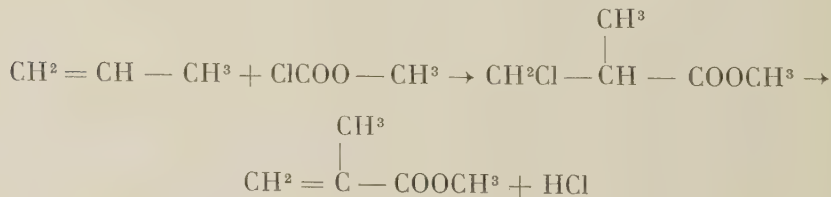


On peut remplacer ce dernier par de l'anhydride phosphorique [81] ou par de l'oxychlorure de phosphore [82].

WILGUNDT ([83] condense l'acétone et le chloroforme, et transforme le corps ainsi formé par ébullition avec l'eau en acide oxyisobutyrique :



IZARD [84] a préparé le méthacrylate de méthyle en condensant le chloroformiate de méthyle avec du propylène :



Le chloroisobutyrate de méthyle perd facilement de l'acide chlorhydrique.

REID [85] prépare le chlorure de chloroisobutyryle en faisant passer du phosgène avec du propylène sur du chlorure d'aluminium :



Ensuite, le produit est estérifié et on enlève une molécule d'acide chlorhydrique.

On peut encore préparer le méthacrylate de méthyle en faisant passer le mélange d'acide chloroisobutyrique, de son chlorure et de son anhydride sur du gel de silice, en présence de vapeurs d'alcool méthylique.

Toutes ces méthodes sont abandonnées, et seule l'ancienne méthode de STAEDLER [86] a été perfectionnée. Cet auteur faisait réagir à froid, pendant très longtemps, de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique sur l'acétone :



On prépare maintenant l'acétone-cyanhydrine, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide, ce qui permet de réduire la durée de l'opération à quelques heures.

La SOCIÉTÉ DU PONT DE NEMOURS [87] traite l'acétone par l'acide cyanhydrique liquide en présence de catalyseurs.

D'après un brevet de la SOCIÉTÉ SAFETY GLAS [88], on opère à chaud, en ajoutant une quantité équimoléculaire d'acide cyanhydrique liquide ou gazeux en présence d'une base comme catalyseur.

J.-W.-C. CRAWFORD [89] donne dans ses brevets une marche industrielle des préparations. On mélange de l'acétone-cyanhydrine, obtenue par utilisation d'une des méthodes indiquées ci-dessus avec de l'acide sulfurique, ou de l'oléum, en présence d'un catalyseur empêchant la polymérisation. Après chauffage, on ajoute de l'eau, on fait bouillir à reflux, et l'on ajoute alors un alcool pour estérifier.

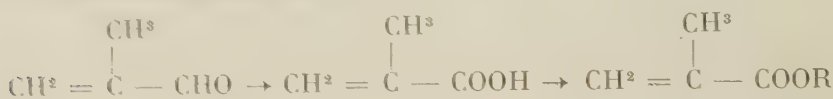
Les mêmes auteurs traitent aussi la cyanhydrine par un sulfate

d'alcyle, ce qui conduit directement aux esters méthacryliques correspondants.

Un brevet tout récent propose la préparation du méthacrylate de méthyle par deshydrogenation de l'isobutyraldéhyde en phase vapeur, en présence de catalyseur ; le produit est ensuite oxydé et estérifié par l'alcool méthylique [90] :



Une autre méthode oxyde la méthacroléine et estérifie ensuite l'acide méthacrylique obtenu [91] :



Enfin, le méthacrylate de méthyle peut être obtenu avec un bon rendement par pyrogénéation de l'acétoxyisobutyrate de méthyle [92].



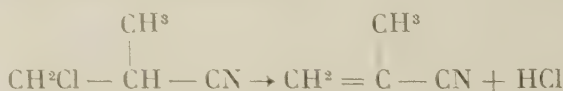
Le nitrile de l'acide méthacrylique peut être obtenu par l'action de l'acide cyanhydrique sur un mélange d'acétone et de pipéridine [93] :



La cyanhydrine formée ainsi est isolée et déshydratée par de l'anhydride phosphorique [94] :



On peut encore le préparer en faisant passer de l'isobutyronitrile chloré sur de l'oxyde de titane [95] :



Polymérisation des dérivés de l'acide méthacrylique.

La polymérisation des esters méthacryliques est une réaction autocatalytique, favorisée par la chaleur, la lumière, l'oxygène, les peroxydes et l'ozone.

MJOEN [96] a indiqué que l'acide polymérisé commence à se décomposer quand on le chauffe vers 300°. Sur ce principe se basent les brevets de dépolymérisation des esters polyméthacryliques, qui opèrent en outre en présence de catalyseurs convenables [97].

Les esters méthacryliques peuvent être polymérisés en donnant des résines solides, semblables au verre, en les chauffant dans des moules [98] ; ou bien ils peuvent d'abord être polymérisés sous forme d'une poudre très fine [99] que l'on utilise ensuite comme poudre à mouler.

STRAIN [100] a étudié les propriétés des méthacrylates monomères, de même que les conditions de polymérisation dans divers solvants.

Il propose [101] toute une gamme de plastifiants compatibles avec les méthacrylates de méthyle et d'éthyle, et indique un grand nombre de propriétés mécaniques des différents polymères.

Le méthacrylate de méthyle polymérisé forme une résine qui possède des propriétés extraordinaires des points de vue mécanique, optique, thermique et électrique [102] ; aussi son emploi est-il avantageux dans certaines industries.

Les polymères des esters méthacryliques d'alcools supérieurs ont des propriétés semblables à celles du méthacrylate de méthyle, mais les différences portent sur la plasticité : quand le poids moléculaire de l'alcool augmente, le point de ramollissement de la résine diminue. La plasticité des polymères isobutylique et butylique secondaire est plus faible que celle du polymère butylique normal ; les alcools contenant des noyaux homo- ou hétéro-cycliques donnent des résines plus dures et moins plastiques que les alcools aliphatiques ayant le même poids moléculaire.

Lorsque l'on a deux groupements méthacryliques dans une molécule, comme par exemple dans le diméthacrylate d'éthylèneglycol, on obtient des polymères insolubles et infusibles.

Les matières plastiques artificielles comme la nitrocellulose, les

gommes esters, le propionate de cellulose, certains types de bakélites et de résines Glyptal, le caoutchouc chloré, les résines de coumarone ou les matières naturelles comme le cellophane ou la gomme Dammar, sont parfaitement compatibles avec les résines des méthacrylates.

La polymérisation régulière des méthacrylates présente les mêmes difficultés que la polymérisation des dérivés acryliques, et nombreux sont les brevets pour l'obtention des résines sans bulles. Tous ces procédés sont identiques à ceux résumés précédemment.

Applications des résines méthacryliques.

La transparence, la ténacité, la température élevée de ramollissement, la faible densité et la résistance chimique des résines de polymérisation du méthacrylate de méthyle en font une matière importante dans l'industrie des matières moulées ; la transparence extraordinaire de ces résines permet l'emploi de ces produits dans la fabrication des objets ayant des teintes délicates.

La valeur de ces résines est considérablement augmentée par la facilité avec laquelle elles se laissent travailler et tailler. Elles se soudent parfaitement à elles-mêmes, en donnant des joints aussi résistants que les produits eux-mêmes.

Les principales utilisations ont été la formation des couches intermédiaires dans les verres de sécurité [103], les disques de phonographe [104], les dentiers [105], les diaphragmes dans les appareils téléphoniques et radioélectriques [106], etc.

Un débouché intéressant s'ouvre pour les résines méthacryliques par le fait qu'elles peuvent servir comme agents d'imprégnation, se polymérisant *in situ* sur les produits les plus différents tels que matières cellulosiques, bois, tissus, papier, fils électriques. Cette imprégnation augmente notablement la résistance de ces produits vis-à-vis de l'eau, des acides, des alcalis, des huiles, ou de l'alcool. Les propriétés diélectriques des polyméthacrylates en font des isolants de haute valeur.

Les résines méthacryliques ont été utilisées comme agents d'encollage et comme produits d'apprêt dans l'industrie textile [107].

Dernièrement, on a proposé un substitut du verre d'optique à base d'homologues de l'acide acrylique avec addition complémentaire des substances organiques.

HILL [108] a préparé une résine thermoplastique qui ne se ramollit que vers 100° et qui passe d'une modification moulable à un composé rigide dans un petit intervalle de température.

RÔHM [109] donne une étude très approfondie des propriétés du méthacrylate de méthyle, car cette substance est à la base de la fabrication du *Plexiglas*, dont les emplois pour vitres de voitures et d'avions sont déjà très répandus. Etant mou et très facilement moulable entre 80 et 120°, le *Plexiglas* peut être coulé ou pressé dans des formes diverses, ce qui permet de préparer des vitres recourbées, des lentilles d'optique et d'autres objets transparents.

Tandis que le *Plexiglas* est beaucoup plus léger que le verre, la Maison DU PONT DE NEMOURS a lancé la *Pontalite* de densité égale, et aussi transparente que le verre.

De même, cette Maison a lancé la *Lucite*, matière plastique à base de méthacrylate de méthyle qui, par sa propriété de conduire la lumière, permet la fabrication d'instruments très curieux pour dentistes ; ils éclairent par leurs pointes la partie à examiner.

Nous indiquons ci-dessous, à titre de curiosité, quelques résines commerciales à base de résines acryliques et méthacryliques avec l'indication de leurs emplois.

Nom	Composition	Usages
<i>Acronal</i>	Ester polyacrylique mou.	Imprégnation, Laques.
<i>Acrysol</i> , <i>Corialgrund</i> .	Esters en émulsion.	Cuir, Latex.
<i>Borron</i>	Polyméthacrylates.	Isolant.
<i>Luglas</i> , <i>Siglas</i> . . .	Acrylates.	Couches intermédiaires pour vitres.
<i>Plexigum</i>	Acrylates en solution.	Imprégnation, vernis.
<i>Plexiglas</i>	Méthacrylate de méthyle.	« Verre organique ».
<i>Plexitol</i>	Polyacrylates.	Imprégnation pour textiles.
<i>Plexite</i>		Couche interne pour verres.
<i>Pontalite</i>	Méthacrylate.	« Verre organique ».
<i>Stabul</i> 503.	Polyacrylates.	} Revêtements protectifs pour câbles et fils.
<i>Stabul</i> 512.	Polyacrylates durcissables.	
<i>Trolitul</i>		Poudres à mouler.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, de mettre au point une méthode de préparation synthétique du méthacrylate d'éthyle, et d'étudier la marche de la polymérisation des méthacrylates de méthyle et d'éthyle sous l'influence de facteurs différents.

Nous avons examiné la polymérisation thermique de ces substances dans des solvants différents, en étudiant surtout la période du début, de même que l'action de la couche gazeuse sur la polymérisation à la chaleur et par les rayons ultra-violet. Nous avons pu vérifier le rôle important que l'oxygène joue dans ce phénomène, et nous avons pu confirmer son action de catalyseur négatif sur la polymérisation thermique en solution et sur la polymérisation sous l'influence des rayons ultra-violet.

PLAN DU TRAVAIL

CHAPITRE PREMIER. — *Préparation du méthacrylate d'éthyle.*

CHAPITRE II. — *Etude des propriétés du méthacrylate d'éthyle et du méthacrylate de méthyle.*

CHAPITRE III. — *Etude des différentes méthodes de contrôle de la marche de la polymérisation des méthacrylates.*

CHAPITRE IV. — *Présence et dosage des peroxydes d'auto-oxydation dans les méthacrylates.*

CHAPITRE V. — *Polymérisation des méthacrylates en solution sous l'action de la chaleur ; influence de différents facteurs sur cette réaction.*

CHAPITRE VI. — *Etude de la polymérisation thermique dans différents solvants.*

CHAPITRE VII. — *Etude de l'influence de l'atmosphère et de la qualité du catalyseur sur la polymérisation thermique. Copolymérisation en solution et polymérisation sans solvant.*

CHAPITRE VIII. — *Polymérisation par les rayons ultra-violets.*

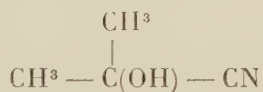
CHAPITRE IX. — *Théorie de la polymérisation des méthacrylates sous l'action de la chaleur, ou des rayons ultra-violets.*

CHAPITRE PREMIER

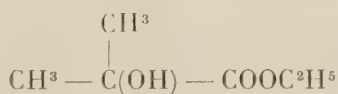
PRÉPARATION DU MÉTHACRYLATE D'ÉTHYLE

Nous nous sommes inspiré, pour la préparation du méthacrylate d'éthyle, des méthodes synthétiques dont le principe a été indiqué par NEHER [110].

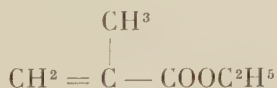
Le principe de notre méthode consiste à préparer d'abord l'acétone-cyanhydrine :



par réaction du cyanure de sodium sur l'acétone ordinaire, transformation de cette acétone-cyanhydrine en α -hydroxyisobutyrate d'éthyle :



et, enfin, déshydratation de celui-ci en méthacrylate d'éthyle :

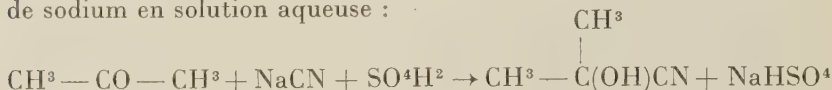


Nous avons mis au point cette série de réactions au laboratoire de la manière suivante :

A. — PRÉPARATION DE L'ACÉTONE-CYANHYDRINE

Principe :

Fixation de l'acide cyanhydrique sur l'acétone ordinaire, par action de l'acide sulfurique sur un mélange d'acétone et de cyanure de sodium en solution aqueuse :



Réactifs :

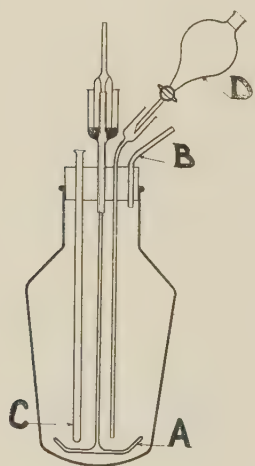
Cyanure de sodium : 500 g. dissous dans 1.200 cc. d'eau (1,8 mol.).

Acétone : 900 g. dissous dans 1.200 cc. d'eau (2 mol.).

Acide sulfurique : 2.100 cc. à 40 %.

Appareil :

Ballon de 6 litres entouré d'un mélange réfrigérant.



Le bouchon porte :

- A. — Agitateur en verre, animé par un petit moteur électrique, tournant dans un joint à mercure.
- B. — Tube de dégagement d'acide cyanhydrique.
- C. — Tube pour thermomètre.
- D. — Boule à brome de 250 cc., reliée à un tube en verre descendant jusqu'au fond du ballon. Cette boule est en communication avec un flacon à robinet latéral, de manière à assurer une arrivée continue de l'acide sulfurique.

Opération :

L'acétone et le cyanure étant placés dans le ballon, on met l'agitateur en marche. Quand la température est descendue à 15°, on laisse écouler l'acide sulfurique, tout en ayant soin de maintenir la tem-

pérature au-dessous de 20°. On constate que celle-ci décroît rapidement dès que la moitié de l'acide sulfurique est ajoutée ; la première moitié de l'acide est ajoutée en deux heures, la seconde en une heure.

L'arrivée de l'acide au fond du ballon permet une action maximum de l'acide cyanhydrique, et influe très nettement sur le rendement.

Dès le début, la masse réactionnelle prend une couleur jaune ; en outre, il y a formation de cristaux de bisulfate de sodium qui ont tendance à se déposer sur les parois du ballon.

Vers la fin, il faut accélérer l'agitation, car la masse devient pâteuse. Tout l'acide étant ajouté, on agite encore pendant quinze minutes ; on jette ensuite le contenu sur buchner, en lavant le bisulfate à l'acétone.

On laisse décanter le filtrat, on sépare le nitrile surnageant et on procède à trois ou quatre extractions au benzène ; les solutions benzéniques sont réunies au nitrile antérieurement séparé, et l'on sèche le tout sur sulfate de sodium anhydre pendant plusieurs heures.

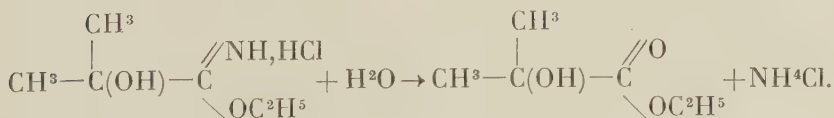
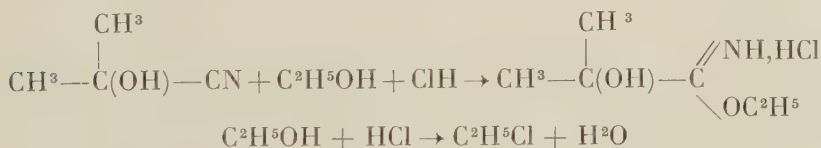
On chasse ensuite le benzène, et l'on distille le nitrile sous 20 mm. entre 74° et 78°.

Le rendement oscille entre 60 et 65 %.

B. — PRÉPARATION DE L'α- HYDROXY-ISOBUTYRATE D'ÉTHYLE

Principe :

Action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acétone-cyanhydrine et d'alcool éthylique :



Après de multiples essais, nous avons mis au point et adopté un mode opératoire qui permet d'obtenir des rendements constants supérieurs à 50 %. Le tableau résumant toutes les opérations effectuées et indiquant l'influence des divers facteurs, tels que quantité de réactifs, temps de chauffage, durée de l'opération, temps d'addition de l'acide chlorhydrique, rendement, est donné plus loin.

Réactifs :

Nitrile pur.	130 g.
Alcool à 99,5 %.. . . .	100 g.
Acide chlorhydrique anhydre	95 g.
Alcool à 99,5 %	150 g.

Appareil :

Ballon de deux litres, muni d'une tubulure rodée pour réfrigérant, d'un agitateur avec joint à mercure et une tubulure pour la boule à brôme de 250 cc., contenant la solution d'acide.

Les bouchons en liège sont trop rapidement attaqués par les vapeurs chlorhydriques, tandis que ceux en caoutchouc provoquent des vibrations et colorent en rouge ou jaune le produit. L'appareillage avec rodage est donc à conseiller.

Opération :

Le mélange de nitrile et d'alcool est placé dans le ballon et chauffé à l'ébullition ; on commence alors l'addition de l'acide chlorhydrique alcoolique, tout en maintenant l'agitation et un chauffage extrêmement faible, car la réaction dégage suffisamment de chaleur.

Le chlorure d'ammonium précipite après quinze à vingt minutes ; il est immédiatement abondant et sa quantité augmente constamment. L'addition dure deux heures environ, et le chauffage est poursuivi pendant huit heures.

L'excès d'acide chlorhydrique est neutralisé avant la distillation. Pour cela on refroidit le ballon et l'on ajoute une solution alcoolique d'ammoniac. Ensuite, on filtre pour séparer le chlorure d'ammonium

dont le poids n'est pas en relation avec le rendement, vu qu'il reste toujours dissous dans le liquide.

Le précipité est lavé à l'alcool ; l'alcool est chassé par le vide, puis l'ester α -hydroxy-isobutyrique est distillé sous 160 mm, de pression ; il passe entre 98° et 100°.

Vers la fin, la distillation devient difficile, par suite de la précipitation de chlorure d'ammonium ; il faut alors interrompre, refroidir et filtrer à nouveau pour pouvoir continuer l'opération.

Il reste toujours comme un résidu de la distillation, une masse jaunâtre soluble dans le benzène à chaud, mais qui reprécipite par refroidissement sous forme d'une masse cristalline blanche dont l'étude n'a pas été faite.

Propriétés de l' α -hydroxy-isobutyrate d'éthyle.

L' α -hydroxy-isobutyrate d'éthyle obtenu est un liquide incolore, d'odeur faible.

$$d_4^{19} = 0,984$$

$$n_D^{19} = 1,4090$$

R. M. observé 33,16 ; calculé 33,08.

Tableau des modifications des conditions réactionnelles.

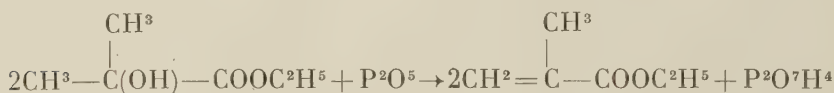
g. nitrile en g. alcool	g. HCl en g. alcool	Temps d'add.	durée du chauffage	g. NH ⁴ Cl	g. NH ³	Rende- ment
130 dans 50	70 dans 150	30 min.	2 h. 30	60		26 %
130 50	60 150	1 h.	3 h.	55	12	35 %
140 50	65	4 h.	7 h. 30	80	5	48 %
125 50	68	6 h.	9 h. 30	93	2	32 %
130 50	60	13 h.	13 h.	66	3	25 %
130 50	60	2 h. 30	6 h.	58	1,7	32 %
130 50	60 200	4 h. 30	8 h.	57	2	48 %
130 100	60 200	4 h.	8 h.		4	50 %
130 100	75 150	3 h.	8 h.		6	52 %
130 100	75 150	2 h.	8 h.		4	48 %
130 100	95 150	2 h.	8 h.	85	4	62 %
130 100	105 150	1 h. 45	8 h.	108	3	52 %
130 100	95 150	1 h. 55	8 h.		3,5	64 %
130 100	95 150	2 h. 10	7 h. 10		3	52 %
260 200	190 300	2 h. 10	7 h. 55	170	5	52 %
260 200	185 300	2 h. 25	11 h. 25		4	52 %

C. — DÉSHYDRATATION DE L'α- HYDROXY-ISOBUTYRATE D'ÉTHYLE

Nous nous sommes inspiré des travaux de BLAISE et LUTTRINGER et de COURTOT sur la déshydratation des β- hydroxyéthers pour déshydrater l'α- hydroxy-isobutyrate d'éthyle par l'anhydride phosphorique en solution benzénique [111].

Principe :

Action de l'anhydride phosphorique sur l'α- hydroxy-isobutyrate d'éthyle en milieu benzénique :



Réactifs :

α- hydroxy-isobutyrate d'éthyle	150 g.
Anhydride phosphorique	85 g.
Benzène.	200 cc.

Il y a intérêt à opérer sur des petites quantités car on utilise ainsi moins d'anhydride phosphorique, lequel tend à se prendre en masse au fond du ballon.

Appareil :

Ballon d'un litre à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant par lequel se fait l'addition de l'ester, et d'un tube pour thermomètre.

Opération :

Le benzène et l'anhydride phosphorique sont placés dans le ballon ; l'agitation et le chauffage sont commencés et l'ester est ajouté

par le réfrigérant le plus rapidement possible, sans toutefois provoquer un emballement. L'addition dure un quart d'heure environ. La température monte rapidement vers 89° et se maintient au cours de la réaction qui se manifeste, en outre, par la disparition de l'anhydride phosphorique.

Après trente minutes de chauffage, le liquide est limpide (mais il contient quand même quelques particules en suspension, probablement de l'anhydride phosphorique non hydraté) et une couche visqueuse se dépose (odeur de méthacrylate).

Le liquide limpide, refroidi à 60°, est versé dans deux fois son volume de benzène, ce qui provoque la formation d'une nouvelle couche brune très visqueuse (acide phosphorique), surmontée de la solution benzénique claire de méthacrylate. Ces couches se séparent assez rapidement ; on décante à nouveau et le benzène est chassé par le vide. Le produit est distillé sous 160 mm., pression sous laquelle il passe entre 90° et 92°. Il reste un résidu brun, très visqueux, contenant de l'acide phosphorique et qui sent fortement le méthacrylate.

Le rendement de cette opération varie de 66 à 80 %.

Quoique passant à la distillation dans des limites convenables, le produit obtenu n'est pas très pur, car l' α -hydroxy-isobutyrate d'éthyle bout très près du méthacrylate.

Nous donnons plus loin les propriétés du produit ainsi préparé.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MÉTHACRYLATES

Nous avons vérifié un certain nombre de propriétés des monomères et des polymères, propriétés déjà publiées par STRAIN (*loc. cit.*), mais qu'il convenait de déterminer à nouveau pour la suite des opérations.

A. — MONOMÈRES

1° Méthacrylate de méthyle

fourni par la Société Nobel Française.

Le méthacrylate de méthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée forte.

$$d_4^{17} = 0,967 \quad (\text{STRAIN } d_{15,3}^{15,6} = 0,950)$$

$$n_D^{17} = 1,4159 \quad (\text{STRAIN } n_{D,15}^{15,6} = 1,417)$$

R. M. observé 26,7 ; calculé 24,4 ; exaltation 2,3.

La détermination des points d'ébullition sous diverses pressions nous a donné les résultats consignés dans le tableau ci-après :

Pression	E.
760 mm.	100°
500 mm.	88°
236 mm.	80°
160 mm.	66°
100 mm.	54°
50 mm.	38°
38 mm.	32°
20 mm.	23°

Le coefficient de viscosité absolue, déterminé avec l'appareil BAUME-VIGNERON, est à 18° de $\eta = 0,0073279$ et la fluidité BARBEY $F = 6400$, calculée d'après la formule $F = \frac{K}{t}$ (t étant le temps d'écoulement, et K une constante du tube capillaire, égale en l'espèce à 57.600).

Le catalyseur qui sera généralement utilisé pour la polymérisation du monomère étant le peroxyde de benzoyle, nous avons constaté que l'introduction de 0,1 à 1 % de ce corps ne modifie pas les constantes indiquées ci-dessus.

2° Méthacrylate d'éthyle fourni par la Société Nobel Française.

Le méthacrylate d'éthyle est un liquide incolore ; son odeur est voisine de celle du méthacrylate de méthyle, mais elle est moins forte.

$$d_4^{17} = 0,921 \quad (\text{STRAIN } d_{15,6}^{15,6} = 0,913)$$

$$n_D^{17} = 1,4160 \quad (\text{STRAIN } n_D^{15,6} = 1,414)$$

R. M. observé 32,1 ; calculé 31,1 ; exaltation 1,0.

La détermination des points d'ébullition sous diverses pressions nous a donné les résultats consignés dans le tableau ci-après :

Pression	E.
760 mm.	117°
500 mm.	103°
310 mm.	92°
186 mm.	79°
100 mm.	66°
80 mm.	58°
40 mm.	46°
20 mm.	34°

Le coefficient de viscosité absolue est à 18° de $\eta = 0,0075997$ et la fluidité BARBEY F = 6400.

3° Méthacrylate d'éthyle préparé au laboratoire.

Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, le méthacrylate est difficilement séparé de l' α -hydroxy-isobutyrate d'éthyle en raison du voisinage de leurs points d'ébullition.

Le produit préparé a une densité de $d_4^{17} = 0,9229$ et un indice de réfraction de $n_D^{17} = 1,4174$.

R. M. observé 32,1 ; calculé 31,2 ; exaltation 1,0.

Le produit que nous avons obtenu présente donc des constantes très voisines du produit NOBEL et nous les avons utilisés, tous deux, dans la suite, indifféremment.

B. — POLYMÈRES

Les méthacrylates polymérisés se présentent sous des aspects et avec des propriétés différentes, suivant le mode et le degré de polymérisation.

Parfois, ce sont des masses résineuses, incolores, dures, se ramollissant par chauffage ; parfois, ce sont des poudres blanches, ou encore des produits feuilletés, facilement pulvérisables.

Les polyméthacrylates de méthyle sont toujours plus durs que ceux d'éthyle.

Les polymères sont solubles à froid ou à chaud, après gonflement préalable, dans les solvants organiques classiques, notamment dans le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, la cyclohexanone, la méthylcyclohexanone, l'acétate de butyle et l'acétone.

Les polymères sont également solubles à froid dans l'alcool à 90°, mais ils sont insolubles dans les alcools plus dilués.

Ils sont insolubles dans l'éther de pétrole qui les précipite quantitativement de leurs solutions, et dans l'eau qui les gonfle, si le degré de polymérisation est peu élevé.

CHAPITRE III

CONTROLE DE LA MARCHE DE LA POLYMERISATION

Les méthacrylates se transforment par l'action de la chaleur ou sous l'influence des rayons ultra-violetes en polymères solides, qui se présentent le plus souvent comme une matière incolore et transparente. Mais cette transformation n'est pas immédiate, car entre le méthacrylate liquide et le polymère solide il existe toute une gamme de produits de viscosité croissante. Ces corps visqueux sont des solutions de plus en plus concentrées de polymères solides dans le monomère liquide.

Dans ce chapitre, nous examinerons l'influence des différents facteurs physiques sur la marche de la polymérisation, et l'emploi qui peut être fait de la variation de ces facteurs pour le contrôle de la polymérisation.

A. — DENSITÉ

On observe un accroissement de la densité au cours de la polymérisation. Mais nos expériences, exécutées sur de petites quantités de réactifs, le plus souvent en solution, n'ont pas permis de faire des mesures d'une grande exactitude.

D'ailleurs, l'augmentation rapide de la viscosité complique le problème et rend impossible l'emploi de la variation de ce facteur pour contrôler le progrès de la polymérisation.

L'augmentation de la densité provoque aussi la diminution de volume du liquide. Nous avons pu mesurer cette dernière dans le cas d'une polymérisation par les rayons ultra-violets en tubes de quartz minces et longs.

Une autre difficulté provient du fait qu'il apparaît des bulles d'oxygène au sein du polymère en cours de formation ; aussi une détermination exacte du volume du solide et le calcul de la densité sont-ils impossibles.

B. — VISCOSITÉ

La détermination de la viscosité est la mesure la plus intéressante pour suivre la marche de la polymérisation, car c'est la propriété physique qui subit la plus grande variation au cours de la transformation. Elle est d'autant plus précieuse qu'elle varie aussi d'une façon appréciable pour des polymérisations en solution ; elle permet, par la suite, de chiffrer approximativement le poids moléculaire des polymères.

Toutes les mesures de viscosité ont été faites avec le viscosimètre de BEAUME-VIGNERON, en utilisant un tube capillaire de constante $K = 0,000842$.

Il était inutile de déterminer la viscosité absolue $\eta = Kdt$ (d étant la densité et t le temps d'écoulement du produit), car la seule valeur qui nous intéresse est le rapport du temps d'écoulement de la solution à celui du solvant pur.

Ainsi nous pouvons, en négligeant les variations de la densité, exprimer la viscosité en secondes d'écoulement ou, mieux encore, en fraction

$$\eta_r = \frac{\text{temps d'écoulement de la solution}}{\text{temps d'écoulement du solvant pur}}$$

η_r est appelé *viscosité relative*.

Nous nous sommes efforcé de faire les mesures viscosimétriques sur des échantillons comparables, préparés d'une façon analogue, soit en mesurant la viscosité de l'échantillon entier (constitué du

polymère, du solvant, et du monomère non transformé), soit en dissolvant des quantités identiques de résine dans des volumes constants de solvant.

C. — DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE DES POLYMÈRES

On ne peut pas employer la méthode cryoscopique, ni les méthodes habituelles de détermination du poids moléculaire en raison de sa valeur trop élevée. En effet, les polymères ont des poids moléculaires entre 2.000 et 180.000, ce qui nécessiterait une mesure du point de congélation de la solution à 1/1000 de degré près.

Cette question n'est encore qu'ébauchée ; néanmoins, pour donner quelques valeurs, nous utiliserons une formule générale indiquée par STAUDINGER (*loc. cit.*), pour des molécules à chaînes longues.

$$M = K_c \cdot K_{cm}.$$

M = poids moléculaire moyen.

$$K_c = \frac{\log \eta_r}{C}, \quad \begin{array}{l} \eta_r \text{ étant la viscosité relative d'une solution } ^\circ \text{très} \\ \text{diluée.} \end{array}$$

C étant la concentration en molécules par litre.

K_{cm} est une constante qui a pour valeur 10^4 .

Pratiquement, pour effectuer cette mesure de viscosité relative, nous avons dissous 0,2 gr. de résine, précipitée et séchée à l'étuve, dans 10 cc. de benzène. C est alors $\frac{0,2 \cdot 10000}{100} = 0,2$ pour le méthacrylate de méthyle et $\frac{0,2 \cdot 100}{114} = 0,175$ pour le méthacrylate d'éthyle.

Les chiffres indiqués pour le poids moléculaire moyen n'ont qu'un intérêt comparatif, car le calcul ne tient pas compte de la spécificité du corps, la formule étant générale pour des corps très condensés.

La formule de STAUDINGER $M = \frac{\eta_s}{K_m \cdot C}$, établie à partir de la

formule d'EINSTEIN, donne des résultats plus élevés ; mais comme elle ne donne que des chiffres comparatifs aussi, nous ne l'utiliserons pas pour exprimer le degré de polymérisation, et nous nous bornerons à calculer tous les résultats d'après la première formule.

D. — PRÉCIPITATION PAR L'ÉTHER DE PÉTROLE OU PAR L'EAU

L'éther de pétrole précipite les solutions de polyméthacrylates dans les hydrocarbures aromatiques, à condition d'ajouter des volumes égaux de solvant. La précipitation est toujours totale, et les produits obtenus se présentent sous forme de poudre blanche ou de masse résineuse suivant le degré de polymérisation.

Pour précipiter les polymères dissous dans un solvant miscible à l'eau, il suffit de rajouter un volume égal d'eau. La précipitation est toujours totale, car l'évaporation du liquide ne laisse pas de résidu.

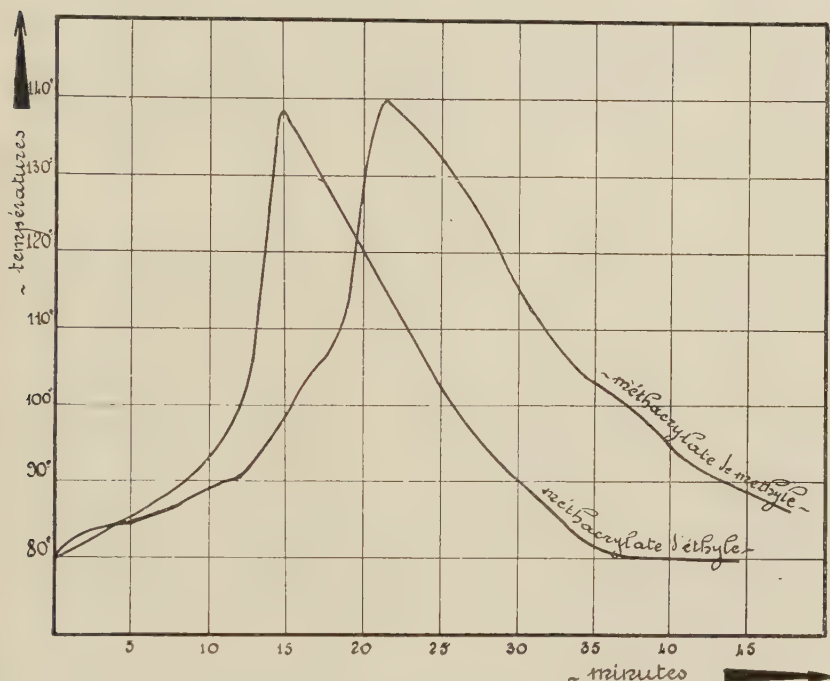
Les précipités sont ensuite séchés à l'étuve sous vide à basse température, pour enlever les traces de solvant et de monomère sans, pourtant, modifier le degré de polymérisation ; finalement on pèse sur filtre préalablement taré.

Les méthodes de précipitation permettent de suivre quantitativement la marche de la polymérisation et d'isoler les polymères en vue d'étude ou d'application.

E. — DÉGAGEMENT DE CHALEUR PENDANT LA POLYMÉRISATION

La polymérisation des méthacrylates est une réaction exothermique ; nous avons pu suivre l'élévation de température qui accompagne la polymérisation thermique, alors que dans le cas de la polymérisation par les rayons ultra-violets, cette mesure est impossible.

Pour les esters méthylique et éthylique, les conditions expérimentales étaient les suivantes : 40 cc. de méthacrylate additionnés de 1 % de peroxyde de benzoyle étaient placés dans un ballon de 100 cc. muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube pour thermomètre. Le ballon était plongé dans un bain-marie maintenu à 80° pendant toute la durée de l'opération. La température à l'intérieur



GRAPHIQUE I. — Dégagement de chaleur pendant la polymérisation thermique.

du ballon montait rapidement au-dessus de 80°, tandis que le liquide commençait à s'épaissir. Une réaction tumultueuse se déclarait au voisinage du maximum de température, et elle était facilitée par l'agitation du ballon.

Le graphique I représente les faits observés.

Pour le méthacrylate de méthyle le début de la courbe est peu régulier, car les gouttes condensées qui retombent dans la masse réactionnelle causent une certaine perturbation.

Pour le méthacrylate d'éthyle, qui a un point d'ébullition plus élevé, l'allure de la courbe est nettement plus régulière.

Dans les deux cas, la température monte rapidement jusqu'à un maximum et redescend d'abord très vite, pour ralentir par la suite. Les vapeurs et les gouttes condensées disparaissent, dès que le maximum est atteint. Le produit de la polymérisation se solidifie et se présente alors sous forme d'une résine dure, transparente et incolore, remplie de bulles. Le maximum atteint est de 140° pour le méthacrylate de méthyle et de 137° pour le méthacrylate d'éthyle ; mais il est probable que la température ambiante modifie plus ou moins ces valeurs.

CHAPITRE IV

PRÉSENCE ET DOSAGE DES PEROXYDES DANS LES MÉTHACRYLATES

A. — RÉACTIONS DES PEROXYDES

Les méthacrylates de méthyle et d'éthyle ne sont pas absolument purs ; ils contiennent toujours de l'oxygène actif, apporté probablement par la peroxydation de la double liaison.

Ces peroxydes sont mis en évidence par agitation du méthacrylate avec une solution d'iodure de potassium. L'oxygène actif libère de l'iode qui produit une coloration jaune du liquide.

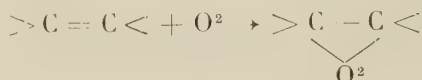
La sensibilité de cette réaction est augmentée si l'on rend le milieu homogène, en ajoutant de l'alcool en quantité suffisante pour n'avoir qu'une seule couche liquide.

La teinture de gaïac (réactif de SCHÖNBEIN) donne une coloration bleue avec le peroxyde de benzoyle même à très faible concentration, mais la réaction reste négative avec le méthacrylate, même fortement peroxydé. Dans ce cas, l'addition d'eau oxygénée neutre ou légèrement alcaline ne rend pas la réaction positive, ce qui signifie que ces peroxydes sont des corps stables et ne dégagent pas facilement leur oxygène.

B. — DOSAGE DES PEROXYDES DANS LES MÉTHACRYLATES

Nous nous servons ici du procédé décrit par VAISSIÈRE [112]. On suppose que les peroxydes des méthacrylates sont produits par la saturation de la double liaison éthylénique par une molécule

d'oxygène ; on ignore la constitution de ces corps, mais on suppose une formule du genre :



Le principe de ce dosage est le suivant : on fait réagir, en milieu alcoolique, du méthacrylate sur une solution d'iodure de potassium, et l'on dose l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Comme la décomposition des peroxydes est lente et incomplète en milieu neutre, nous opérons en milieu sulfurique. Nous utilisons pour chaque dosage les quantités de réactifs suivantes :

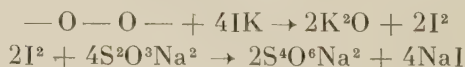
Méthacrylate	5 cc.
Alcool à 95°	15 cc.
Iodure de potassium à 10 %	5 cc.
Acide sulfurique concentré	0,5 cc.

On laisse en contact pendant une heure et l'on observe l'apparition de la coloration brune d'iodé, ainsi que la précipitation du sulfate de potassium qui ne gêne nullement dans cette opération.

Nous effectuons pour chaque dosage un essai à blanc, contenant rigoureusement les mêmes quantités de réactifs, sauf le méthacrylate.

L'iode libéré est titré par du thiosulfate $\frac{n}{10}$, et l'on retranche le résultat de l'essai à blanc de celui du dosage.

Les équations de ce dosage sont :



1 cc. de thiosulfate $\frac{n}{10}$ correspond à 0,56 cc. d'oxygène.

On calcule la teneur en oxygène actif de l'échantillon, et l'on exprime le résultat final par la teneur en volume d'oxygène actif pour 100 cc. de méthacrylate.

Le liquide se recolore en jaune par suite de l'action de l'acide sulfurique sur l'iodure de potassium, car l'acide iodhydrique formé s'oxyde à l'air. Mais le même phénomène se produit quand on dose des quantités connues de peroxyde de benzoyle, et l'on ne peut

attribuer cette libération d'iode à un dosage incomplet des peroxydes.

Ces résultats sont approchés par excès, car le dosage d'une quantité connue de peroxyde de benzoyle donne un chiffre trop fort en thiosulfate. Ainsi 0,024 gr. de peroxyde ont demandé 2,15 cc. de thiosulfate $\frac{n}{10}$ au lieu de 2 cc. théoriques. Mais cette approximation est largement suffisante pour nous permettre de comparer la teneur en peroxydes des échantillons différents.

C. — ESSAIS DE PRÉPARATION DE MÉTHACRYLATE DÉPOURVU DE PEROXYDES

Nous avons essayé de préparer du méthacrylate exempt de peroxydes d'abord par distillation dans un courant d'azote, ensuite par distillation sur du triphénylméthane (par analogie avec le travail de STRAIN (*loc. cit.*), qui sépare les peroxydes par distillation du méthacrylate sur du triphényl-méthyle). Ces deux tentatives sont restées sans succès, car les teneurs en oxygène actif avant et après ces traitements étaient presque identiques.

Nous reproduisons ci-dessous les résultats des dosages :

1^o Avant distillation dans l'azote :

Volume de thiosulfate réellement utilisé : 1,3 cc.

Volume d'oxygène pour 100 cc. de méthacrylate de méthyle : 6 cc.

2^o Après distillation dans l'azote :

Volume de thiosulfate réellement utilisé : 1,3 cc.

Volume d'oxygène pour 100 cc. de méthacrylate de méthyle : 6 cc.

3^o Après distillation sur triphénylméthane :

Volume de thiosulfate : 1,2 cc.

Volume d'oxygène pour 100 cc. de méthacrylate de méthyle :
4,75 cc.

Nous n'avons pas fait d'essais sur le méthacrylate d'éthyle autres que celui de sa distillation dans l'azote ; après comme avant distillation, sa teneur en oxygène actif était de 8,4 cc. pour 100 cc.

D. — AUGMENTATION DE LA TENEUR EN PEROXYDES

Il est, par contre, plus facile d'augmenter la teneur en peroxydes ; car exposés à l'action des rayons ultra-violetts en atmosphère d'oxygène, ou soumis à l'action de l'ozone, les méthacrylates s'oxydent.

Absorption de l'oxygène.

1^o SIMPLE CONTACT.

Le simple contact avec l'air à la lumière du jour ne fait pas varier le taux d'oxygène actif, même après une exposition de deux semaines. L'expérience a été effectuée dans un tube contenant 25 cc. de méthacrylate d'éthyle, relié à une éprouvette remplie d'air, renversée sur un bain de mercure, le tout exposé à la lumière diffuse.

2^o EXPOSITION AUX RAYONS ULTRA-VIOLETS.

Les rayons ultra-violetts catalysent l'absorption de l'oxygène. Nous l'avons constaté en plaçant 5 cc. de méthacrylate d'éthyle dans un tube en quartz ouvert et en l'exposant pendant trente minutes aux rayons ultra-violetts : la teneur en oxygène actif avait triplé.

L'absorption de l'oxygène peut être due, soit à une activité de l'oxygène ou du méthacrylate sous l'influence des rayons ultra-violetts, soit à une activation des deux composés.

Pour trancher la question, nous faisons l'expérience suivante : deux petits tubes en quartz contenant du méthacrylate d'éthyle et de l'air sont renversés sur une cuve à eau ; nous les irradiions dans des conditions identiques en recouvrant la partie gazeuse de l'un avec du papier noir : le niveau du méthacrylate s'élève avec la même vitesse dans les deux tubes ; il faut en conclure que la peroxydation est due à l'activation du méthacrylate et non à celle de l'oxygène.

3^o MESURE DE LA QUANTITÉ D'OXYGÈNE ABSORBABLE.

La capacité d'absorption d'oxygène par le méthacrylate de méthyle peut se mesurer à l'aide de l'appareil *a* — ci-contre :

C'est un appareil en verre Pyrex, très mince, composé de trois réservoirs : *A*, *B*, *C*.

Le réservoir *A*, rétréci vers le bas afin d'augmenter la surface d'irradiation, contient 25 cc. de méthacrylate de méthyle.

Ses dimensions sont : 20 cm. en hauteur et 4 cm. de diamètre pour la partie large, — 4 cm. de hauteur et 2,5 cm. de diamètre pour la partie étroite. Ainsi, la surface de contact entre le méthacrylate et l'oxygène se trouve dans la partie la plus large du tube.

Le réservoir *B*, qui a 26 cm. de hauteur et 3 cm. de diamètre porte une graduation pour la mesure des volumes, tandis que le réservoir *C*, de 15 cm. de hauteur et de 4 cm. de diamètre, est disposé de telle sorte que, rempli d'eau, le niveau du liquide arrive à la partie inférieure de *B*.

Au début de l'opération on introduit le méthacrylate par le tube *a* ; le réservoir *C* étant plein d'eau, on remplit l'appareil en faisant passer l'arrivée d'oxygène dans le tube *c* et en renversant légèrement l'appareil.

Après quelques minutes, l'appareil est plein d'oxygène ; on scelle le tube *c* et note la hauteur du liquide en *B*.

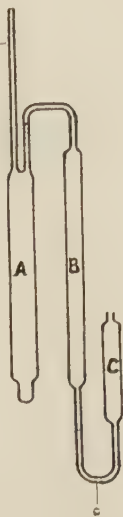
Le volume total à absorber dépassant de beaucoup le volume de *B*, on recharge souvent l'appareil en brisant le tube *a*, en introduisant de l'oxygène, et en rescellant.

L'irradiation totale a duré 475 heures, pendant lesquelles le méthacrylate a absorbé 1.024 cc. d'oxygène. Mais cette absorption n'est pas à vitesse constante.

Au début, elle est lente et le maximum se manifeste entre la 100^e et 360^e heure, ce qui laisse supposer que les peroxydes formés catalysent cette réaction.

Pendant un remplissage de l'appareil, un peu d'eau a passé dans le méthacrylate, ce qui a formé deux couches en *A*.

Le méthacrylate étant plus léger que l'eau et se décantant très



bien, la surface de contact avec l'oxygène n'a pas été modifiée et l'absorption a continué régulièrement.

A partir de la 400^e heure, la vitesse d'absorption ralentit de plus en plus et s'annule presque.

Le volume d'oxygène a été mesuré à la température de la salle, température qui n'a pas beaucoup varié au cours de l'expérience.

La teneur du produit irradié en oxygène actif ne correspond qu'à une faible partie de la quantité totale d'oxygène absorbé.

Ozonisation.

Nous avons constaté que l'ozonisation du méthacrylate augmente sa teneur en oxygène actif et le rend ainsi plus facilement polymérisable.

Pour faire nos mesures, nous avons ozonisé des quantités de 10 à 15 cc. de méthacrylate d'éthyle pur, jusqu'à ce qu'on perçoive l'odeur de l'ozone au bout de l'appareil.

Le dosage de la teneur en oxygène actif a donné alors les résultats suivants :

L'échantillon contenant 1 cc. de méthacrylate ozonisé nécessite 6,7 cc. de thiosulfate de sodium N/10.

L'essai à blanc nécessite 0,8 cc. de thiosulfate.

100 cc. de méthacrylate d'éthyle ozonisé contiennent donc 320 cc. d'oxygène actif, tandis que le produit non ozonisé n'en contient que 8,4 cc.

L'ozonide pur dégagera 6367 cc. d'oxygène par 100 cc. d'ozonide, (à raison d'un oxygène par molécule d'ozonide).

Nous résumons plus loin les résultats des essais de polymérisation de cette substance ozonisée, qui montrent qu'à concentration en oxygène actif correspondante, les peroxydes formés par ozonisation sont des catalyseurs de polymérisation moins actifs que le peroxyde de benzoyle.

Essais d'isolement des peroxydes.

Nous ne sommes pas arrivé à isoler les peroxydes des méthacrylates, car leurs points d'ébullition sont probablement trop voisins de ceux des produits non oxydés.

Ni la distillation, ni l'évaporation n'ont laissé des résidus à teneur en oxygène actif plus élevée que la matière en avait au début.

L'évaporation sur un verre de montre n'a pas laissé de l'huile ou des pellicules, tels qu'ils ont été signalés pour l'acétate de vinyle.

De même, l'addition d'éther de pétrole aux méthacrylates très concentrés en peroxydes, par irradiation ou ozonisation, n'a pas permis de séparer les peroxydes, qu'on peut pourtant facilement déceler et doser par de l'iodure de potassium.

CHAPITRE V

POLYMÉRISATION DES MÉTHACRYLATES EN SOLUTION SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR EN PRÉSENCE DE PEROXYDE DE BENZOYLE

Les méthacrylates de méthyle et d'éthyle ne se polymérisent que très lentement sous l'action de la chaleur, si la réaction n'est pas catalysée par des peroxydes.

Pour avoir des polymérisations rapides, nous avons introduit des quantités connues de peroxyde de benzoyle.

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de la durée du chauffage, de la température, et de la masse de catalyseur sur la polymérisation.

A. — INFLUENCE DE LA DURÉE DU CHAUFFAGE

Tous les essais de polymérisation ont été effectués avec une solution à 20 % de méthacrylate dans un solvant, en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle (0,5 % par rapport au poids du méthacrylate).

Les essais furent faits sur 10 cc. de solution, mesurés à l'aide d'une burette, dans des flacons de 30 cc. bouchés hermétiquement et maintenus au bain-marie à température constante pendant des intervalles croissants.

A des temps déterminés, un flacon était sorti du bain et refroidi ; on mesurait la viscosité de son contenu ; puis la résine était précipitée par l'éther de pétrole, séchée à l'étuve à vide et pesée ; on en faisait ensuite une solution benzénique à 2 % dont on déterminait la viscosité ; cette valeur servait au calcul du poids moléculaire moyen. A titre d'exemple, nous reproduisons ci-dessous les résultats obtenus pour le méthacrylate de méthyle en solution dans le toluène à 95° :

Temps	η_r	R %	P. M.
15 min.	1,03		
30 min.	1,24	10 %	7310
45 min.	1,45	13 %	7460
60 min.	2,00	21 %	7310
75 min.	2,58	23 %	8360
90 min.	3,27	31 %	8510
105 min.	3,80	36 %	8360
120 min.	9,44	41 %	8510

Nous voyons donc que le temps a une très grande influence sur la progression de la polymérisation et sur le rendement en polymères.

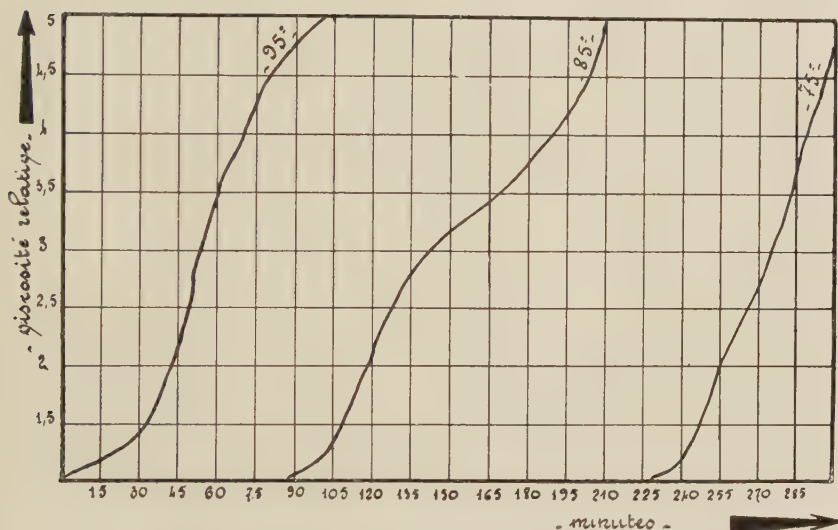
Après une courte période d'inhibition, la polymérisation se développe régulièrement ; la viscosité relative de l'échantillon croît d'une façon continue, tandis que le rendement (taux de monomère transformé) augmente avec la durée de l'opération.

Nous constatons que le poids moléculaire des polymères ne dépend pas de la durée de la polymérisation (en effet, il varie très peu au fur et à mesure que l'opération progresse et les écarts sont dus à des différences de 0,2 à 0,4 secondes dans les mesures du temps d'écoulement des solutions de résine à 2 %) ; le poids moléculaire dépend surtout des autres conditions expérimentales, telles que la température, la quantité de catalyseur, la nature du solvant. Nous avons reproduit la courbe de la polymérisation du méthacrylate de méthyle dans le toluène sur le graphique IV.

B. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons effectué des essais sur une solution benzénique de méthacrylate de méthyle, à des températures de 95°, 85° et 75° en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle, pendant des temps variables.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le graphique II ci-dessous.



GRAPHIQUE II. — Influence de la température sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle en solution benzénique.

Cette courbe montre que la température a une très grande influence sur la période d'induction. Celle-ci est d'autant plus longue que la température est plus basse. Une fois la période d'induction terminée, la viscosité croît d'autant plus rapidement que la température est plus basse, car la polymérisation lente (si on considère le temps total de l'opération, donc période d'inhibition + période de polymérisation) fournit des résines à poids moléculaire plus élevé que la polymérisation rapide.

Une élévation de la température favorise donc une polymérisation rapide et forme des polymères de degré de polymérisation plus faible.

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus dans cette expérience :

Temps	95°			85°			75°		
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.
10 min. .	1,08	4,7							
20 min. .	1,15	6							
30 min. .	1,34	8,6							
40 min. .	1,47	9,9							
60 min. .	3,48	23,9	9.900						
70 min. .	4,17	30,4	10.300						
90 min. .				1,03					
100 min. .				1,15	2,6				
105 min. .	5,05	40							
110 min. .				1,30	3,5				
120 min. .	5,43	46,1	9.900	2,20	12,8	11.300			
130 min. .				2,71	17,4				
140 min. .				3,09	19				
150 min. .									
165 min. .				3,31	23,1	11.900			
180 min. .									
195 min. .				3,91	25				
210 min. .				5,21	12,1	11.500			
225 min. .									
240 min. .							1,07	1,9	
255 min. .							2,17	14,3	
270 min. .							2,60	15,6	
285 min. .							3,75	22,2	15.000
300 min. .							4,78	26	17.000

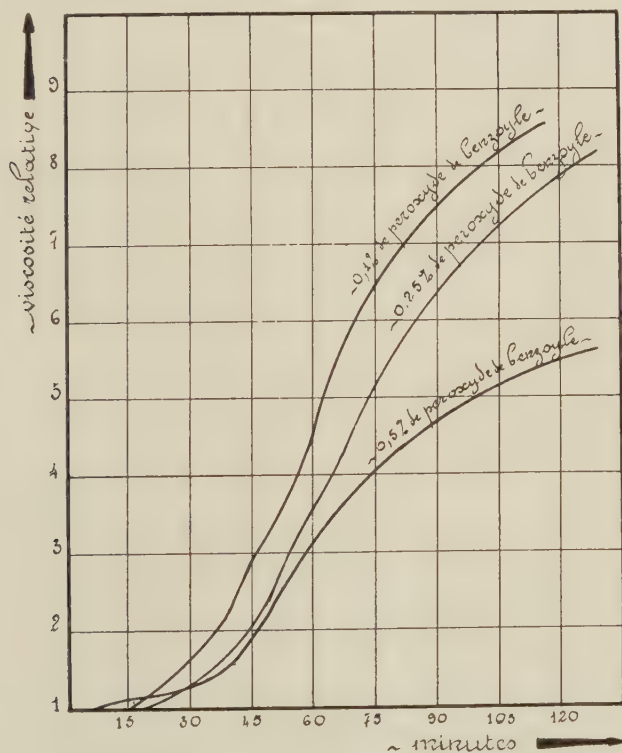
C. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE CATALYSEUR

Nous avons étudié l'influence de la proportion de catalyseur sur la vitesse de la polymérisation, en faisant plusieurs séries d'expériences sur du méthacrylate de méthyle en solution à 20 % dans le benzène, contenant 0,5 %, 0,25 %, et 0,1 % de peroxyde de benzoyle, à la température de 95° et pendant des temps variables.

Pour démontrer la nécessité du catalyseur, nous avons fait des mesures sur des solutions identiques sans peroxyde de benzoyle ; celles-ci n'ont commencé à se polymériser qu'après 105 minutes de chauffage.

Les résultats sont consignés dans le graphique III et dans le tableau suivant :

Temps	0,5 % de catalyseur			0,25 %			0,1 %		
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.
10 min. .	1,08	4,7%							
15 min. .									
20 min. .	1,32	8,4		1,10	1,7%				
30 min. .	1,36	8,6		1,13	3,7		1,60	10%	
40 min. .	1,47	9,9		1,84	16		2,17	15,5	
45 min. .				2,70	19		3,26	22	
60 min. .	3,48	23,9	9.900	3,26	23,7	11.500	4,41	26	16.100
75 min. .	4,17	30,4	10.300	4,56	32,6	11.300	6,52	31	15.500
90 min. .				6,36	40,3		7,39	36	
105 min. .	5,05	40							
120 min. .	5,43	43,2		7,88	45		8,24	46	



GRAPHIQUE III. — Influence de la quantité de catalyseur sur la polymérisation thermique en solution.

Nous voyons très nettement que la période d'induction est d'autant plus courte que la quantité de peroxyde est plus importante.

Quant à la viscosité relative, elle croît d'autant plus que la quantité de catalyseur est plus petite.

L'augmentation du pourcentage de catalyseur diminue considérablement le poids moléculaire moyen des polymères, car la viscosité d'une solution de résine à 2 % dans le benzène croît d'une façon inversement proportionnelle à la concentration en peroxyde.

CONCLUSIONS :

Le peroxyde de benzoyle est un catalyseur très actif de la polymérisation thermique des méthacrylates.

Pour une même teneur en catalyseur, la transformation en polyméthacrylates est d'autant plus rapide que la température est plus élevée : l'augmentation de la quantité de catalyseur diminue la durée de la période d'induction ainsi que la viscosité du produit obtenu, car elle diminue considérablement le degré de polymérisation. On sait en effet, d'après STAUDINGER (*loc. cit.*), qu'une polymérisation rapide forme des chaînes courtes par suite du grand nombre de molécules actives. Un autre fait caractéristique pour la polymérisation en présence de catalyseur est la constance du degré de polymérisation pendant toute la durée de l'opération, car seule la masse du monomère transformé varie.

CHAPITRE VI

POLYMÉRISATION DES MÉTHACRYLATES DANS DIVERS SOLVANTS

A. — MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

Nous avons étudié l'influence de différents solvants dans les conditions indiquées précédemment, en opérant sur des solutions à 20 % de méthacrylate en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle à la température de 95°.

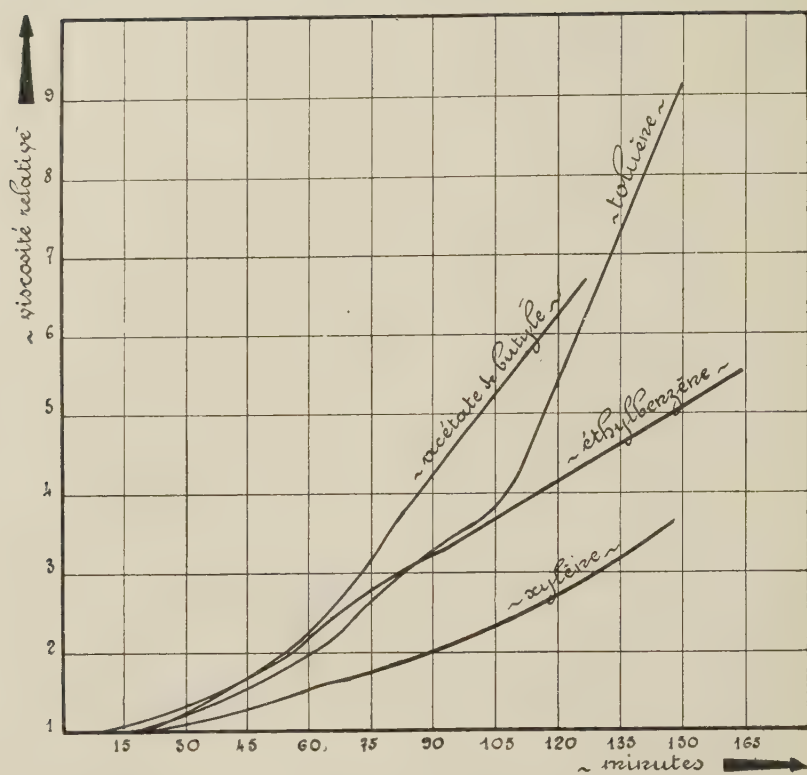
La viscosité du produit ayant été mesurée après un temps de polymérisation déterminé, nous avons précipité la résine par l'éther de pétrole ; nous l'avons ensuite filtrée, séchée et pesée pour déterminer le rendement.

0,2 gr. de cette résine ont été ensuite dissous dans 10 cc. de benzène, la viscosité de cette solution a été mesurée pour calculer le poids moléculaire moyen des polymères.

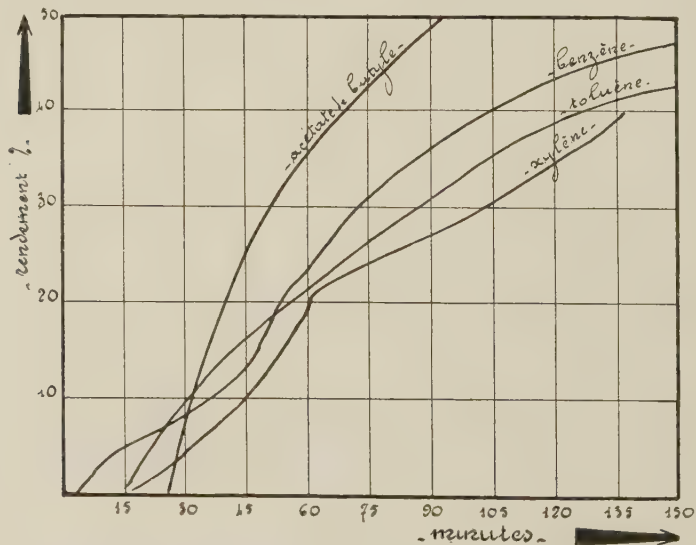
Nous indiquons dans le graphique IV la variation de la viscosité relative en fonction du temps pour quatre solvants.

Nous constatons que les solvants ont une influence spécifique sur l'allure et sur le degré de la polymérisation.

Le graphique montre que ce n'est pas le poids moléculaire du solvant qui influe sur la transformation ; en effet, les courbes de l'éthylbenzène et du toluène, d'abord parallèles, divergent ensuite, tandis que celle de l'éthylbenzène prend une direction parallèle à celle du xylène.



GRAPHIQUE IV. — Polymérisation du méthacrylate de méthyle dans divers solvants à 95° et en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle.



GRAPHIQUE V. — Rendement en polymères en fonction du temps.

Temps	Toluène			Xylène		Ethylbenzène			Acétate de butyle		
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	R %	P. M.
15 min. . .	1,03			1,01			1,04			1,02	
30 min. . .	1,24	10	7,310	1,06	4		1,32	9		1,2	
45 min. . .	1,45	13	7,310	1,12	10	7,460	1,7	13		1,58	9,400
60 min. . .	2,00	21	7,460	1,5	20	8,500	2,42	25		2,34	10,000
75 min. . .	2,58	23	8,360	1,7	23		2,78	30	10,500	3,2	
90 min. . .	3,27	31	8,510	2,0	26		3,20	37		4,18	9,700
105 min. . .	3,89	36		2,4	35	8,800	3,66	23	10,000	5,24	10,000
120 min. . .							4,08	45		6,32	
135 min. . .				3,1	38	8,800					
150 min. . .	9,44	41	8,510								
165 min. . .											
180 min. . .							6,02	52	10,500		

Par contre, l'aspect des produits varie nettement avec le solvant, car il est en rapport étroit avec le degré de polymérisation.

Les carbures aromatiques donnent habituellement des résines transparentes, collantes, tandis que les autres solvants (surtout les alcools) donnent des produits blancs, pulvérulants, se broyant facilement.

Nous reproduisons, dans le graphique V (page 58), les rendements en fonction du temps, obtenus au cours des polymérisations décrites précédemment.

Nous voyons que la polymérisation progresse d'une façon continue, et que le temps de l'opération a une importance capitale pour le taux de monomère transformé.

Les solvants différents ont des actions spécifiques sur l'allure de l'opération.

Les résines obtenues au cours de ces expériences étaient toutes solides, transparentes, mais assez élastiques, car le degré de la polymérisation n'est pas très élevé.

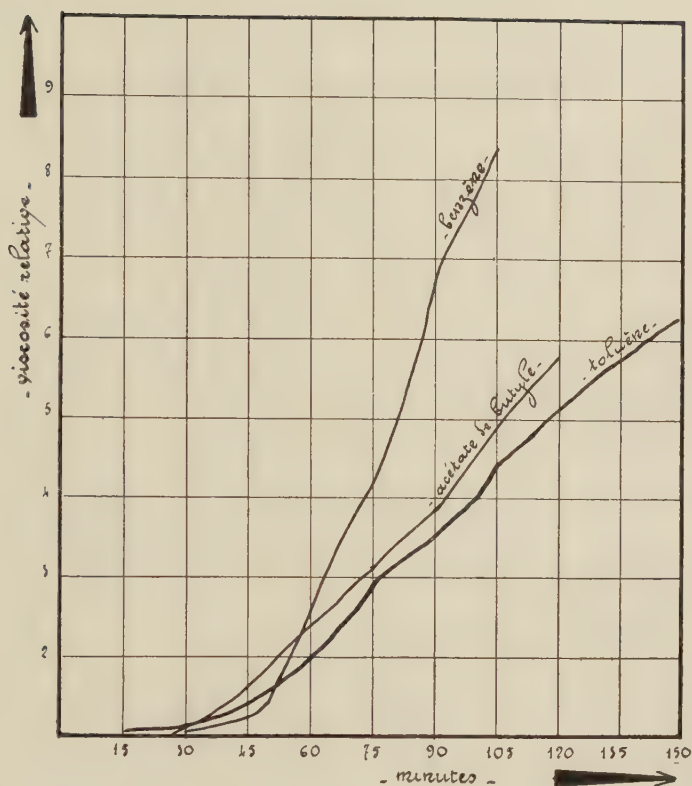
B. — MÉTHACRYLATE D'ÉTHYLE

Le méthacrylate d'éthyle a, en général, une période d'induction plus longue, mais il se polymérise ensuite plus rapidement que son homologue inférieur ; ceci est mis en relief par le graphique VI, tracé à la même échelle que celui du méthacrylate de méthyle.

La précipitation des résines des produits peu polymérisés est difficile ; on obtient des produits visqueux qui ne précipitent pas ou qui ne collent pas aux parois du récipient et qui sont impossibles à rassembler.

Les polyméthacrylates d'éthyle sont toujours moins durs que les polyméthacrylates de méthyle.

Avant d'examiner la polymérisation du méthacrylate d'éthyle dans l'alcool éthylique, nous reproduisons dans le tableau ci-après les résultats obtenus au cours des polymérisations dans les autres solvants.



GRAPHIQUE VI. — Polymérisation du méthacrylate d'éthyle dans divers solvants à 95° et en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle.

Temps	Benzène			Toluène			Acétate de butyle		
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.
15 min. .							1,05		
30 min. .	1,17	7,9		1,11			1,16		
45 min. .	1,23	19		1,40			1,62		
60 min. .	2,83	30		2,04			2,48		
75 min. .	4,20	34		2,94			3,10		
90 min. .	6,8	44	8.300	3,44	35		3,84	33	12.000
105 min. .	8,13	43	8.500	4,42	40	8.900	4,3	38	12.400
120 min. .				5,13	41	8.540	5,82	42	12.000
150 min. .				6,24	45	8.900			

Alcool éthylique à diverses concentrations.

Nous avons étudié la polymérisation de méthacrylate d'éthyle dans l'alcool plus ou moins concentré, à la température de 95°. Des résultats comparables ne furent obtenus qu'avec l'alcool à 95° et l'alcool à 90°, car les polymères formés sont solubles à chaud et à froid.

La polymérisation dans l'alcool à 85° ne peut être étudiée, car après 60 minutes de polymérisation, le polymère précipitait déjà à froid, ce qui rendait impossible l'établissement de la courbe indiquée pour les alcools à 95° et à 90° dans le graphique VII.

L'alcool à 50° précipitait le polymère formé dès le début de l'opération, et nous avons déterminé le rendement ainsi que le poids moléculaire des polymères obtenus dans cette opération.

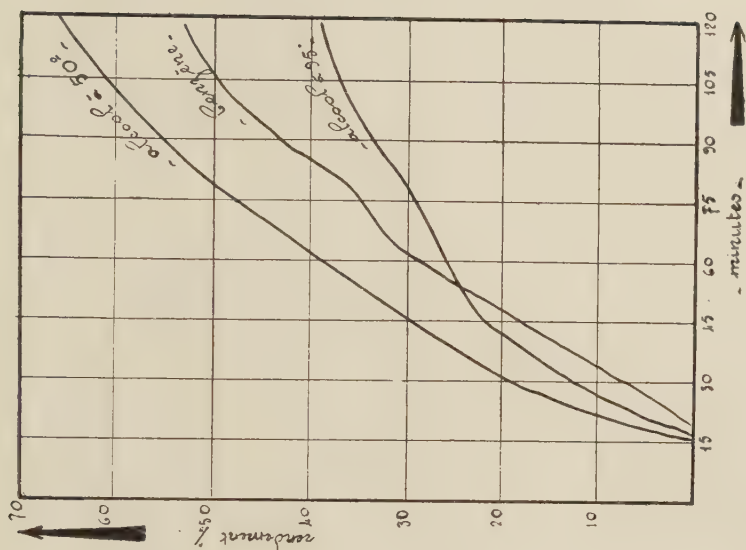
Le tableau ci-dessous indique les résultats de ces séries d'essais.

Temps	Alcool à 95°			Alcool à 90°			Alcool à 50°	
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.	R %	P. M.
15 min.								
30 min.	1,33	12,4	12.400	1,13			19	
45 min.	2,2	22,7	13.000	2,5	23,3	13.700		
60 min.	3,4	24,9	12.600	4,64	24,5	14.000	39	16.100
75 min.	4,22	27,7	13.000	6,9	30,9	14.200	48	16.400
90 min.	5,30	36,1	12.600	13,0	40,8	1.470	55	16.400
105 min.								
120 min.	7,53	37,9	13.000				65	16.600

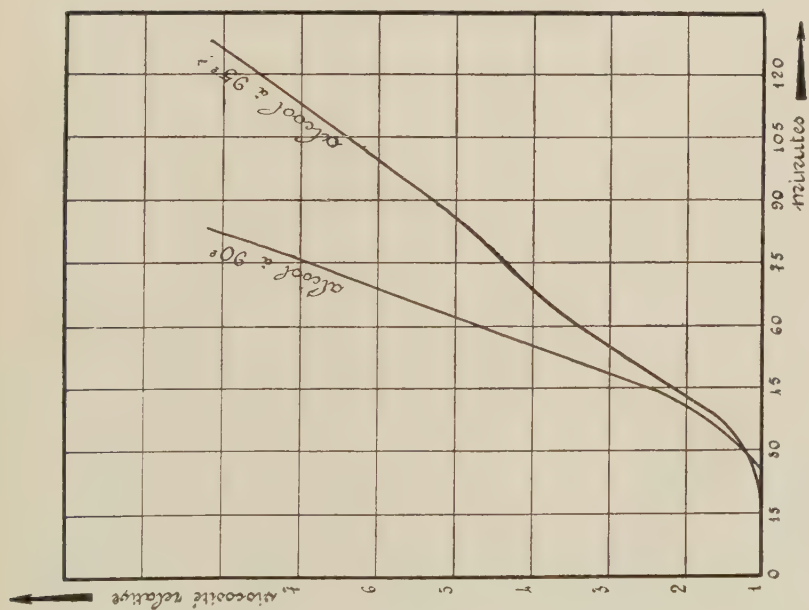
La période d'induction est d'autant plus longue que l'alcool est plus hydraté, mais le degré de polymérisation est plus élevé quand la teneur en eau augmente.

En général, la polymérisation dans l'alcool produit des polymères plus condensés que la polymérisation dans les autres solvants étudiés.

Le graphique VIII indique les rendements en fonction du temps



GRAPHIQUE VIII.
Rendement en polymères en fonction du temps.



GRAPHIQUE VII. — Influence de la concentration de l'alcool sur la polymérisation thermique du méthacrylate d'éthyle.

pour les polymérisations effectuées sur le méthacrylate d'éthyle dans les divers solvants.

Il est à remarquer que les résines formées au début de l'opération collaient très fortement au verre, et que, parfois, il était impossible de les séparer quantitativement.

CHAPITRE VII

INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ACTIVITÉ DU PEROXYDE DE BENZOYLE COPOLYMÉRISATION POLYMÉRISATION SANS SOLVANT

A. — INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE SUR LA POLYMÉRISATION THERMIQUE EN SOLUTION

Pour étudier l'influence de l'atmosphère sur la polymérisation, nous avons effectué les essais suivants : 10 cc. de solution benzénique à 20 % de méthacrylate de méthyle à 0,5 % de peroxyde de benzoyle ont été placés dans des récipients de 80 cc. munis de deux tubes latéraux.

Ayant chassé l'air par le gaz dont on veut connaître l'influence (azote, gaz carbonique et oxygène), nous avons scellé les tubes latéraux, et nous avons placé deux séries d'essais dans une étuve à 95° pendant une heure pour la première série, et pendant deux heures pour la deuxième série.

Nous indiquons ci-après les résultats de ces expériences qui montrent qu'un volume important de gaz au-dessus de la solution de méthacrylate influe très nettement sur la marche de la polymérisation.

Nous voyons que dans les deux séries la vitesse de polymérisation est très faible dans l'oxygène pur, légèrement plus forte dans l'air.

Milieu gazeux	1 h. à 95°		2 h. à 95°	
		R %	%	R %
Oxygène.	1,02	...	1,06	
Air.	1,06	...	1,13	2
Gaz carbonique. . .	1,22	6	1,75	14,9
Azote.	1,54	14	2,40	24

Elle augmente notablement dans le gaz carbonique, et elle est maximum dans le cas de l'azote.

Les valeurs des viscosités relatives, aussi bien que les rendements, indiquent l'importance de ces facteurs sur la vitesse de polymérisation.

Il est à remarquer que tous les autres essais de polymérisation, effectués en vases scellés, n'ont pas été influencés par la présence de *par*, car ils ont été faits dans des récipients de grandeur telle que les volumes gazeux étaient relativement faibles par rapport à ceux des solutions.

B. — COMPARAISON DE L'ACTIVITÉ DU PEROXYDE DE BENZOYLE A CELLE DES PEROXYDES DU METHACRYLATE D'ÉTHYLE

Pour comparer l'activité catalysante des peroxydes formés par ozonisation à celle du peroxyde de benzoyle, nous avons préparé deux mélanges de méthacrylate d'éthyle à teneur égale en oxygène actif, l'un par dilution de 1 cc. de méthacrylate ozonisé dans 10 cc. de méthacrylate d'éthyle commercial, l'autre en dissolvant 0,0692 g. de peroxyde de benzoyle dans 10 cc. de méthacrylate d'éthyle. Ainsi la teneur en oxygène actif correspond à 0,75 % de peroxyde de benzoyle par rapport au poids du méthacrylate.

Pour étudier la polymérisation comparative, nous avons préparé des solutions télnémiques à 20 %, dont nous avons prélevé 10 cc.

dans des tubes scellés. Ces tubes furent placés pour des temps variables à l'étuve à 92°, et les mesures ont été effectuées de la manière habituelle sur un échantillon de chaque série.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Temps	Produit ozonisé			Produit avec du peroxyde de benzoyle		
	η_r	R %	P. M.	η_r	R %	P. M.
30 min.	1,02			1,04		
60 min.	1,15	3		1,53	8,7	
120 min.	3,11	30,2	16.700	4,7	43,9	12.800

Nous voyons très nettement qu'à concentration égale en oxygène actif, les peroxydes de méthacrylate sont des catalyseurs moins actifs que le peroxyde de benzoyle ; la polymérisation catalysée par le peroxyde de benzoyle est plus rapide, mais donne des polymères moins condensés.

C. — COPOLYMÉRISATION

I. — Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec du méthacrylate d'éthyle.

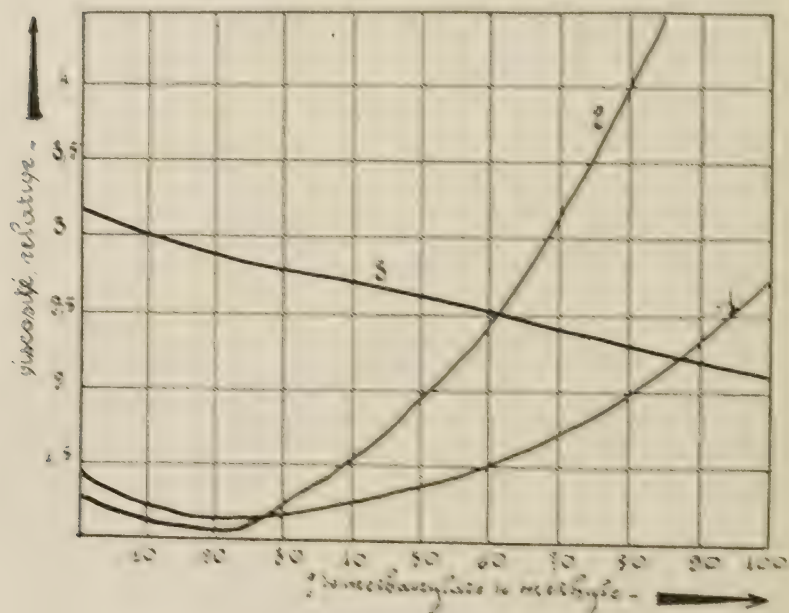
Nous avons étudié la copolymérisation des méthacrylates de méthyle et d'éthyle en solution benzénique en présence de 0,5 % de peroxyde de benzoyle.

Pour cela, des échantillons de 10 cc. à teneur croissante en méthacrylate de méthyle ont été préparés dans des tubes scellés, la totalité de matière polymérisable restant toujours fixée à 20 % par rapport au volume du solvant.

La série d'échantillons a été chauffée à l'étuve électrique à 94°

pendant une heure trente minutes ; après refroidissement, la viscosité du produit de chaque tube (mélange de solvant, monomère et polymère formé) a été mesurée, et la résine précipitée par l'éther de pétrole a été séchée pour déterminer le rendement.

Nous reproduisons dans le graphique IX les résultats obtenus.



GRAPHIQUE IX. — Copolymérisation en solution toluénique.

- 1° Acétate de vinyle-méthacrylate de méthyle : 2 heures à 91° ;
- 2° Acétate de vinyle-méthacrylate de méthyle : 4 heures à 76° ;
- 3° Méthacrylate d'éthyle-méthacrylate de méthyle : 1 h. 30 à 34°.

la viscosité relative est indiquée en fonction de la composition de l'échantillon. Nous constatons que la courbe ainsi obtenue se confond avec la droite, qui relie les viscosités des constituants purs ; les mélanges possèdent des viscosités proportionnelles à leur composition.

Le tableau ci-après résume l'opération, et indique les rendements en tenant compte de la constitution de chaque échantillon.

Composition de l'échantillon méthacrylate de		η_r	R %
Méthyle	Ethyle		
0 %	100 %	3,10	26
25 %	75 %	2,80	23
50 %	50 %	2,67	28
75 %	25 %	2,39	25
100 %	0 %	2,10	20

II. Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec l'acétate de vinyle en solution benzénique.

Nous avons opéré de la façon indiquée précédemment, en effectuant les mesures habituelles sur des échantillons contenant 20 % de matière polymérisable et 0,5 % de peroxyde de benzoyle par rapport au poids des constituants.

Le graphique IX montre les courbes de la viscosité relative des échantillons en fonction de la composition, obtenus dans des conditions différentes : la série 1 a séjourné à l'étuve à 91° pendant deux heures, la série 2 à 76° pendant quatre heures.

Nous avons constaté, dans les deux cas, que le méthacrylate se polymérise plus rapidement que l'acétate de vinyle pur, et que la quantité croissante de celui-ci diminue fortement la viscosité de l'échantillon et le rendement en résine. Il existe même un minimum de viscosité qui se trouve au-dessous de la viscosité de l'acétate de vinyle pur, et qui, dans les deux cas, est situé vers la composition : 10 à 20 % de méthacrylate de méthyle et 90 à 80 % d'acétate de vinyle.

Le tableau ci-après résume les résultats de ces copolymérisations :

Composition de l'échantillon		2 heures à 91°		4 heures à 76°	
Méthacrylate de méthyle	Acétate de vinyle	η_r	R %	η_r	R %
0 %	100 %	1,45	6,0	1,33	6
20 %	80 %	1,17	3,9	1,2	4
50 %	50 %	1,35	10	1,99	13
60 %	40 %	1,5	13	2,41	26
80 %	20 %	1,95	24	4,06	30
100 %	0 %	2,76	27	7,06	44

D. — POLYMÉRISATION SANS SOLVANT

La polymérisation des méthacrylates sans solvant a été effectuée sur des prises de 2 cc. de substance, additionnée de peroxyde de benzoyle.

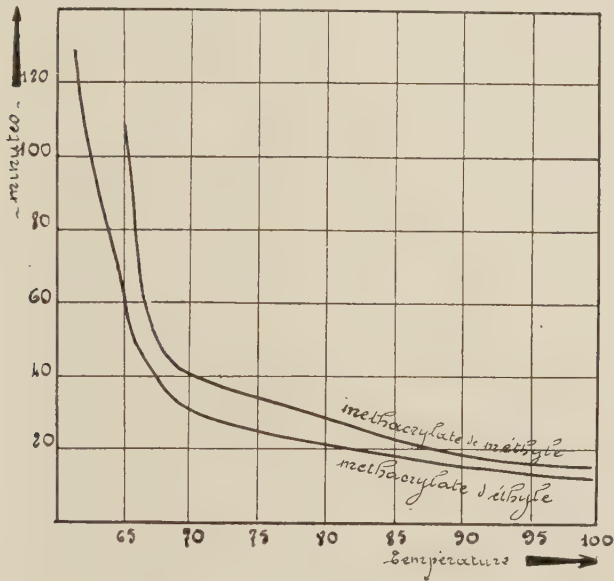
Ces essais ont été faits dans des petits tubes scellés à température maintenue constante, jusqu'à ce que l'agitation du tube provoquât un dégagement vif de bulles gazeuses dans la masse réactionnelle. Ce moment correspond à l'élévation maxima de la température, étudiée dans le chapitre III.

Ce point correspond au début de la polymérisation, car le liquide devient très visqueux immédiatement après cette ébullition vive. Si on le maintient dans le bain à température constante, après cette ébullition, le méthacrylate se solidifie rapidement, pour former une résine remplie de bulles ; si on le refroidit immédiatement, il se solidifie sous l'influence de la lumière en donnant une belle résine transparente et incolore. A titre de curiosité, nous avons mesuré le degré de polymérisation de ces dernières résines solidifiées à la lumière, en mesurant la viscosité d'une solution de 0,2 g. de polymère dans 10 cc de benzène.

Pour la dissolution de ces polymères élevés, un contact de six à huit jours avec des agitations fréquentes était nécessaire ; avant de se disperser, les polymères se gonflent considérablement dans le benzène ; nous avons évité de les dissoudre à chaud pour ne pas

changer la concentration de la solution et pour ne pas provoquer des polymérisations ultérieures.

Le graphique X indique le temps nécessaire pour atteindre le dégagement de bulles en fonction de la température de l'opération.



GRAPHIQUE X. — Polymérisation sans solvant.

Le tableau ci-dessous montre les résultats des opérations effectuées :

Température	Méthacrylate de méthyle			Méthacrylate d'éthyle	
	0,5 % de catalyseur	1 % de catalyseur		1 % de catalyseur	
	Temps	Temps	P. M.	Temps	P. M.
60°				80 min.	48900
62°		125 min.		62 min.	
65°	115 min.	70 min.	42700	41 min.	
67°	62 min.	48 min.			
70°	40 min.	31 min.		24 min.	42000
80°	29 min.	23 min.			
90°	19 min.	16 min.	38600	15 min.	
100°	15 min.	12 min.	36000	10 min.	37000

Nous voyons la grande importance de la température sur la vitesse de la polymérisation. En effet, la polymérisation est d'autant plus rapide que la température augmente ; les variations sont très grandes, surtout entre 60° et 70°.

Nous constatons, en outre, que, dans ces conditions, le méthacrylate d'éthyle se polymérise plus rapidement que son homologue inférieur.

CHAPITRE VIII

POLYMÉRISATION PAR LES RAYONS ULTRA-VIOLETS

A. — POLYMÉRISATION EN PRÉSENCE D'AIR

Les méthacrylates se polymérisent sous l'action des rayons ultra-violets en donnant des résines très semblables à celles obtenues par l'action de la chaleur ; mais dans la polymérisation par les rayons ultra-violets, la couche d'air, qui se trouve au-dessus du méthacrylate, ralentit notablement la marche de la polymérisation.

I. — Influence de la couche d'air sur la marche de la polymérisation.

Afin d'étudier quantitativement l'influence de la couche d'air, nous avons effectué l'expérience suivante : des tubes en quartz, d'une capacité de 5 cc. environ, ont été remplis avec des quantités variables de méthacrylate d'éthyle à 1 % de peroxyde de benzoyle et des quantités connues d'air ; ils furent exposés pendant une heure trente à l'action des rayons ultra-violets. Ces tubes étaient hermétiquement bouchés et se trouvaient sur un plateau tournant d'un mouvement uniforme, de manière à égaliser les quantités de lumière reçue par chacun d'eux.

L'irradiation terminée, nous avons prélevé 2 cc de produit (solu-

tion du polymère dans du monomère non transformé), que nous avons dissous dans 8 cc. de benzène, pour déterminer la viscosité. La résine était ensuite précipitée par de l'éther de pétrole et séchée sur filtre taré.

Nous avons constaté que la couche d'air au-dessus du méthacrylate ralentit la polymérisation, ce ralentissement étant proportionnel à la quantité d'air.

Le tableau ci-dessous indique les résultats.

Quantités d'air	η_r	R %
0 cc.	1,76	8
0,1 —	1,60	6,2
0,2 —	1,52	5,5
0,5 —	1,09	
1,0 —	1,04	
2,0 —	1,02	

Par contre, nous avons constaté que ce ralentissement ne peut être attribué qu'à l'oxygène de l'air, ce qui nous amène à l'étude de cette question.

II. — Absorption de l'oxygène.

En observant l'influence de l'air sur la période d'induction, nous avons constaté qu'il se produit une absorption d'oxygène pendant la période qui précède la période de polymérisation proprement dite.

On le vérifie en renversant sur une cuve à eau un tube en quartz contenant du méthacrylate de méthyle, de préférence avec catalyseur, pour accélérer les observations ; on note le volume de l'air.

Après un certain temps d'irradiation par les rayons ultra-violets, on constate que le niveau du méthacrylate s'est élevé d'un cinquième environ de la hauteur totale de la colonne d'air.

Pendant cette période d'absorption il ne se forme pas de polymères, tandis que la concentration en oxygène actif augmente ; la période d'inhibition doit donc être attribuée à la formation de peroxydes.

III. — Absorption et dégagement d'oxygène au cours de la polymérisation par les rayons ultra-violet.

Pour mesurer les variations de volume d'air au cours de la polymérisation sous l'influence des rayons ultra-violet dans un milieu fermé, nous avons utilisé un appareil analogue à celui employé par MOUREU et DUFRAISSE pour étudier l'absorption de l'oxygène par l'acroléine.

L'appareil ci-contre consiste en une ampoule en Pyrex mince, soudée à la branche recourbée d'un tube barométrique de 4 mm. de diamètre intérieur.

L'ampoule contient 10 cc. de méthacrylate, dont le niveau est indiqué sur du papier millimétrique juxtaposé. En outre, nous notons le niveau d'eau dans le tube barométrique ; cette eau isole le méthacrylate de l'air extérieur et permet de déterminer les variations de volume du gaz à l'intérieur de l'appareil. Nous constatons avec le méthacrylate d'éthyle, que l'absorption et le dégagement de l'oxygène se font très lentement ; les résultats ainsi obtenus sont donc purement qualitatifs et ne renseignent que d'une façon sommaire sur le phénomène.

Nous avons opéré simultanément sur du méthacrylate d'éthyle à 1 % et à 0,1 % de peroxyde de benzoyle, en exposant en même temps un tube ne contenant que de l'eau, pour corriger les effets de la température.

Le tableau ci-après montre les résultats de cette expérience (p. 76) :

Nous constatons que l'opération est plus rapide pour l'essai qui contient le plus de catalyseur.

Il y a une période d'absorption marquée, qui correspond à la période d'inhibition, et une période de polymérisation qui se manifeste par le dégagement d'oxygène.

Nous ne pouvons pas mesurer avec précision la période de polymérisation, car le méthacrylate ne dégage pas brusquement une grande



‰ de catalyseur	Temps heures	Contraction du méthacrylate cc.	Volume d'oxygène absorbé cc.	Volume d'oxygène dégagé cc.
1 ‰	9 h. 15 (inhibition)		2,6	1,1
	8 h. (polymérisation)	1,4	1,5	
0,1 ‰	15 h. 30 (inhibition)		2,2	
	6 h. 30 (polymérisation)	1,0	1,4	0,8

quantité de chaleur, comme le faisait l'acétate de vinyle. Nous indiquons donc pour le temps de polymérisation la période après laquelle il n'y avait plus de dégagement notable de gaz. A la fin de cette période le produit est très visqueux, sans pourtant être solidifié.

B. — POLYMÉRISATION EN ABSENCE D'AIR

Les expériences précédentes ont montré que la polymérisation des méthacrylates en présence d'air est retardée à cause de l'absorption de l'oxygène par les méthacrylates ; les peroxydes formés accélèrent ensuite l'absorption et la polymérisation ultérieure.

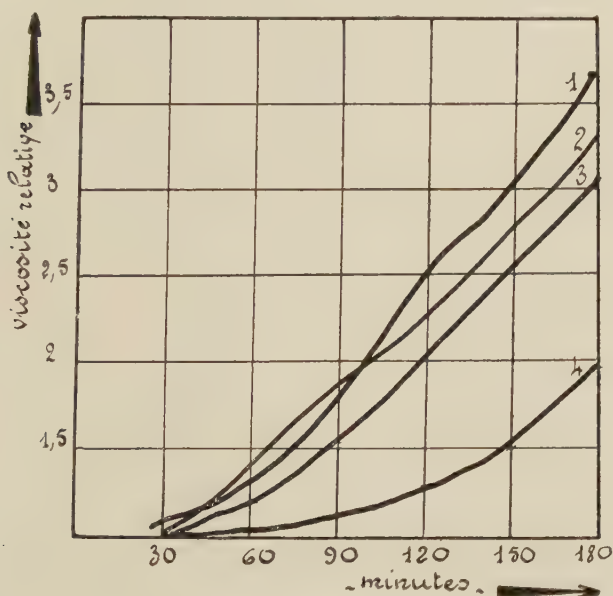
Toute la période d'absorption disparaît, si nous supprimons la couche d'air, en opérant dans des tubes absolument pleins, bouchés d'une façon très étanche. Le mode opératoire a été indiqué précédemment.

La polymérisation se produit alors d'une façon très régulière, ce que nous indique le graphique XI.

Nous constatons que le méthacrylate d'éthyle se polymérise comme son homologue inférieur, si on opère en présence de quantités de catalyseur équivalentes.

Les courbes du méthacrylate de méthyle à teneur variable en peroxyde de benzoyle indiquent l'importance de ce catalyseur pour l'accélération de la polymérisation, dont la vitesse est proportionnelle à la quantité de catalyseur introduite.

En effet, les essais de polymérisation en absence de catalyseur montrent que le méthacrylate de méthyle ne commence à se trans-



GRAPHIQUE XI. — Polymérisation par les rayons ultra-violet :

- 1^o Méthacrylate de méthyle à 1 % de catalyseur ;
- 2^o Méthacrylate d'éthyle à 1 % de catalyseur ;
- 3^o Méthacrylate de méthyle à 0,5 % de catalyseur ;
- 4^o Méthacrylate de méthyle à 0,1 % de catalyseur.

former qu'après 240 minutes d'exposition aux rayons ultra-violet, et que la polymérisation progresse ensuite très lentement.

Les résultats de ces expériences sont consignés dans le tableau ci-après.

Nous constatons que les rendements en polymères dépendent également de la masse de catalyseur introduite.

Dans ces opérations lentes et régulières, si on les compare aux

Time	1. 1% solution			2. 2% solution			3. 3% solution			4. 4% solution			5. 5% solution			6. 6% solution			7. 7% solution			8. 8% solution			9. 9% solution			10. 10% solution			
	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	t_0	t_1	t_2	
20 min.	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
60 min.	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
90 min.	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
120 min.	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
150 min.	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06
180 min.	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76	3.76
210 min.	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13
240 min.	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59
270 min.	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
300 min.	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51
330 min.	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97
360 min.	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43

polymérisations thermiques, même en solution, on obtient des polymères plus élevés, comme l'indiquent les poids moléculaires moyens mesurés pour les méthacrylates à 1 % de catalyseur.

Après trois heures ou trois heures et demie d'opération, le contenu des tubes devient trop visqueux pour être transvasé correctement.

Après deux heures de polymérisation nous constatons l'apparition d'une bulle, due au dégagement d'oxygène par la polymérisation. Comme le volume de cette bulle est encore très faible par rapport à la masse de méthacrylate, nous ne commettons pas une erreur appréciable dans nos mesures de viscosité en négligeant la contraction du volume du produit polymérisé ainsi causée. Après trois heures d'opération, par contre, le volume de la bulle a augmenté, la viscosité du produit s'est élevée — ces deux facteurs nous obligent d'arrêter l'expérience en ce moment.

Polymérisation du méthacrylate d'éthyle ozonisé par les rayons ultra-violets.

Pour comparer l'activité du peroxyde de benzoyle à celle des peroxydes du méthacrylate pour la polymérisation par les rayons ultra-violets, nous avons exposé deux tubes en quartz pleins de méthacrylate d'éthyle à l'influence des rayons ultra-violets pendant 150 minutes.

Le premier tube contenait du méthacrylate d'éthyle ozonisé, dilué dans du méthacrylate d'éthyle ordinaire, le second contenait du méthacrylate d'éthyle avec du peroxyde de benzoyle, de telle façon que le taux d'oxygène actif correspondait à 0,75 % de peroxyde de benzoyle pour les deux essais.

Après l'irradiation, nous avons traité les essais de la façon habituelle, en dissolvant 2 cc. du contenu du tube (mélange de monomère et de polymère) dans 8 cc. de benzène, en mesurant la viscosité de cette solution avant de déterminer le rendement par précipitation avec de l'éther de pétrole.

Les résultats de cette polymérisation comparative sont consignés dans le tableau ci-après :

Temps d'irradiation	Méthacrylate ozonisé		Méthacrylate avec catalyseur	
	η_r	R %	η_r	R %
150 min. . .	2,06	8,3	3,21	12

Nous constatons, de même que pour la polymérisation thermique, que les ozonides du méthacrylate sont des catalyseurs moins actifs que le peroxyde de benzoyle.

C. — POLYMÉRISATION PAR LES RAYONS ULTRA-VIOLETS DANS L'ATMOSPÈRE D'AZOTE

Pour étudier l'influence de l'azote sur la polymérisation par les rayons ultra-violets, nous avons placé 2,5 cc de méthacrylate de méthyle à 1 % de peroxyde de benzoyle dans des petits tubes en quartz, et nous avons chassé l'air par un courant d'azote.

Les tubes hermétiquement fermés ont été exposés à l'influence des rayons ultra-violets, en même temps que des tubes absolument pleins de méthacrylate ; ensuite nous avons effectué les mesures indiquées précédemment, en prélevant 2 cc. de substance irradiée et en les dissolvant dans 8 cc. de benzène.

Le tableau ci-dessous représente les résultats de cette polymérisation comparative pour trois durées d'exposition différentes :

Temps	Opération dans l'azote		Opération en tubes pleins	
	η_r	R %	η_r	R %
60 min. . .	1,4	4,0	1,35	4,6
90 min. . .	1,7	7,3	1,85	7,5
120 min. . .	2,3	10	2,2	9,5

Nous constatons que la polymérisation dans l'azote donne les mêmes résultats que l'opération sans atmosphère gazeuse (les écarts sont de l'ordre de 0,2 à 0,3 secondes pour les mesures du temps d'écoulement), car la présence d'azote n'a aucune influence inhibitrice sur la polymérisation.

CHAPITRE IX

THÉORIE DE LA POLYMÉRISATION DES MÉTHACRYLATES

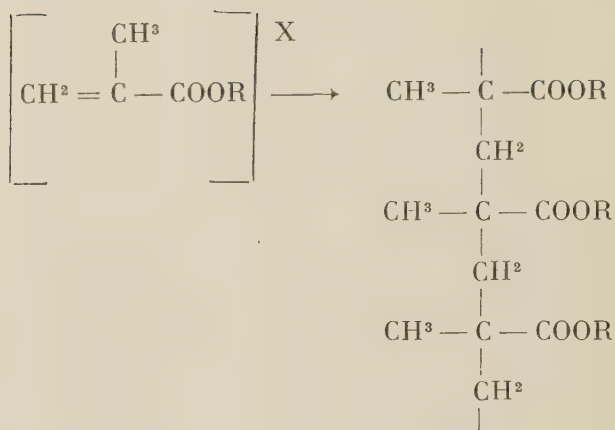
Le mécanisme de la polymérisation des méthacrylates se basant sur la présence du groupement vinylique dans la molécule, il ne doit pas différer sous l'action de la chaleur ou des rayons ultra-violetts en absence totale de catalyseurs. Elle est due à l'activation de certaines molécules monomères et à un accroissement suivant des réactions de chaînes tels que l'ont signalé ELLIS (*loc. cit.*), et STAUDINGER avec ses collaborateurs (*loc. cit.*). L'intervention de l'oxygène sous forme de peroxydes de méthacrylate ou sous forme de peroxyde organique ou minéral modifie ce processus.

Nous examinerons d'abord la polymérisation en absence de catalyseur.

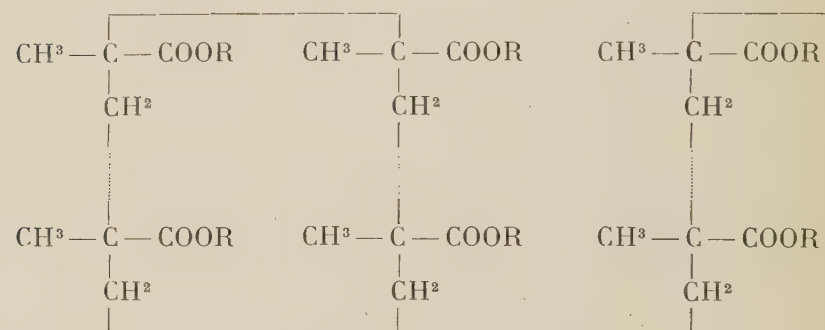
A. — POLYMÉRISATION DES MÉTHACRYLATES SANS CATALYSEURS EN ABSENCE D'OXYGÈNE

En l'absence de méthacrylates peroxydés et de catalyseurs, l'activation des molécules de méthacrylate se fait par la chaleur et par la pression, ou par l'influence des rayons ultra-violetts, de la façon signalée précédemment pour l'acide acrylique.

Cette activation se manifeste par l'ouverture de la double liaison éthylénique et par des soudures successives donnant des chaînes :



Ces chaînes, ayant des valences libres aux extrémités, peuvent se souder les unes aux autres en donnant des assemblages de « chaînes de chaînes » de la forme :



Les terminaisons présentent toujours des valences libres, la saturation réciproque aux extrémités ou le rapprochement des terminaisons des chaînes sont probables vers la fin de l'opération.

Le fait qu'on peut obtenir des monomères à partir des chaînes polymérisées, par simple chauffage, dans des conditions convenables, appuie l'exactitude de cette conception, qui est encore corroborée par l'étude des *spectres Raman* au cours de la polymérisation, faite par HIBBEN [113], et par MONNIER, SUSZ et BRINNER [114], qui constatent la diminution de l'intensité des raies de la double liaison éthylénique au fur et à mesure que la polymérisation progresse.

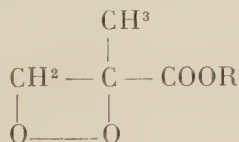
B. — POLYMÉRISATION EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE OU DE CATALYSEURS

De l'ensemble des expériences que nous avons effectuées et des faits antérieurement connus sur la polymérisation des méthacrylates et des substances de nature chimique voisine, nous pouvons déduire la théorie suivante de la polymérisation avec intervention d'oxygène quand il est apporté au milieu réactionnel sous forme active, tel que oxygène de l'air ou oxygène pur, oxygène des peroxydes des méthacrylates, ou, mieux encore, oxygène des catalyseurs.

I. — Polymérisation en présence d'oxygène.

Nous avons démontré que la présence d'oxygène détermine la formation des peroxydes des méthacrylates, et que, pendant toute la durée de l'absorption, il n'y a pas de polymérisation. D'autre part, la polymérisation proprement dite se fait avec dégagement d'oxygène.

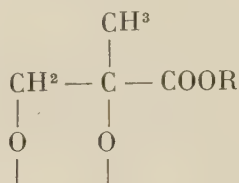
Ceci nous permet de conclure que, pendant la période d'absorption, il se forme des peroxydes de la forme :



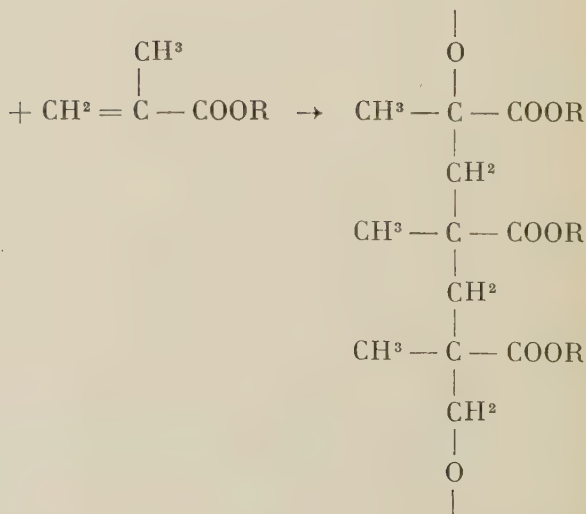
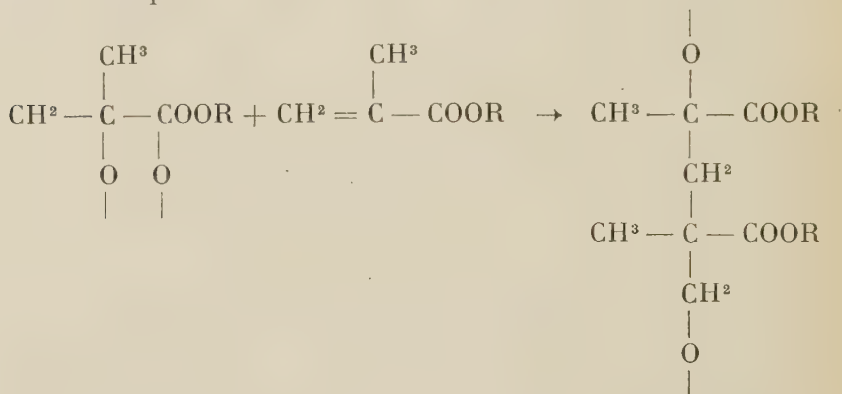
Ces peroxydes, mélangés en proportion assez réduite avec du méthacrylate, sont facilement activables par la chaleur ou par les rayons ultra-violets, cette activation se manifestant par l'ouverture

de la liaison $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{O} \text{ --- } \text{O} \end{array}$.

Le peroxyde activé se présente alors sous la forme :

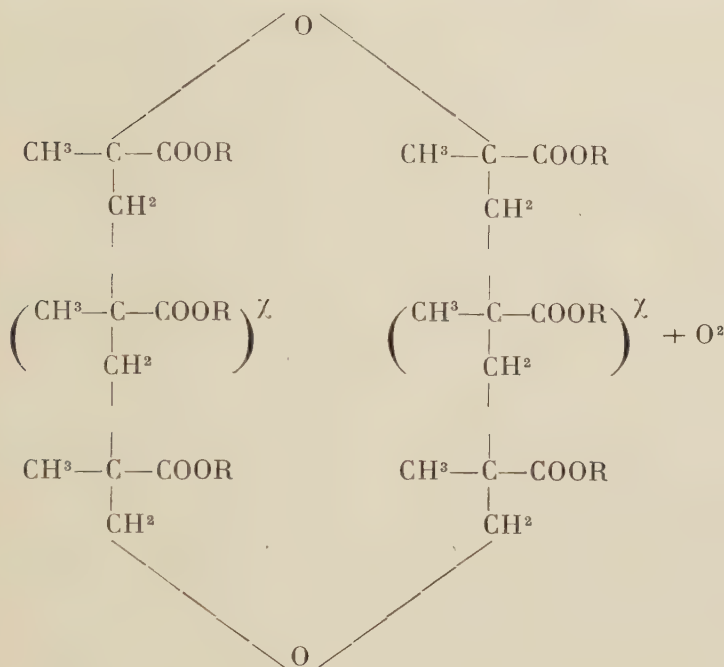


Ces peroxydes activés interviennent alors pour la formation de chaînes simples :



et ainsi de suite.

Il arrive un moment où des chaînes identiques simples se soudent :



ce que déterminerait leur fermeture et un dégagement d'oxygène.

On peut, naturellement, imaginer, comme dans le cas précédent, que la soudure des chaînes élémentaires s'effectue par saturation réciproque des valences libres aux extrémités, ou encore par liaison avec des traces d'impureté présentes.

II. — Polymérisation en présence de catalyseurs.

Le peroxyde de benzoyle et les autres catalyseurs servent uniquement de véhicule d'oxygène actif. Etant facilement décomposés avec dégagement d'oxygène, ils forment des peroxydes de méthacrylate à l'état naissant, lesquels se comportent comme il est dit ci-dessus.

La période d'inhibition servant pour former les peroxydes néces-

saires à la polymérisation est ainsi raccourcie par l'addition de catalyseurs convenables.

Le rôle des stabilisateurs des méthacrylates monomères est alors très compréhensible : en ajoutant des quantités même très faibles de diphénols, tels que pyrogallol ou hydroquinone, toute trace d'oxygène est capturée par eux, et la formation de peroxydes est rendue impossible.

Cette théorie montre, en outre, pourquoi une grande quantité de peroxyde de benzoyle ou une température élevée favorisent la polymérisation rapide, avec formation de polymères de poids moléculaire moins élevé que ceux qui sont fournis par des polymérisations lentes. En effet, quand il y a peu d'oxygène ou quand les conditions thermiques sont moins favorables, il y a peu de molécules activées ; la réaction se fait alors lentement, et les quelques chaînes formées augmentent plus que lorsqu'il y a une multitude de molécules activées qui déterminent une réaction rapide, mais qui ne permettent pas l'accroissement des chaînes.

Cette théorie correspond à celle publiée par MEUNIER et VAIS-
SIÈRE [115] pour expliquer la polymérisation de l'acétate de vinyle
en présence d'oxygène ou de catalyseurs.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les résultats des recherches que nous venons d'exposer peuvent être résumés dans les divers points suivants .

I. — Nous avons mis au point une méthode de préparation du méthacrylate d'éthyle, consistant dans la transformation de l'acétone-cyanhydrine synthétique en α -hydroxyisobutyrate d'éthyle, lequel, par déshydratation, se transforme en méthacrylate d'éthyle.

II. — Pour suivre la marche de la polymérisation, la méthode la plus commode et la plus précise consiste dans la mesure de la viscosité de l'échantillon entier, suivie d'une précipitation de la résine par de l'éther de pétrole ; la redissolution dans le benzène d'une petite quantité de résine séchée permet de déterminer à nouveau la viscosité. Cette méthode conduit à l'étude du développement de la polymérisation en fonction du temps et elle indique la quantité de polymère formé, ainsi que le degré de polymérisation de la résine.

III. — Les méthacrylates contiennent toujours des peroxydes décelables et dosables par l'iodure de potassium en milieu alcoolique en présence d'un peu d'acide sulfurique.

IV. — L'irradiation par les rayons ultra-violets et l'ozonisation augmentent la teneur en oxygène actif.

V. — Les peroxydes des méthacrylates ne peuvent pas être isolés par évaporation ou par d'autres traitements appliqués avec succès pour les autres composés éthyléniques, tels que l'acétate de vinyle.

VI. — La polymérisation thermique en solution se fait plus rapidement à température plus élevée, en présence d'une quantité plus

forte de catalyseur. Le poids moléculaire moyen des polymères reste constant au cours de l'opération ; il est inversement proportionnel à la quantité de peroxyde de benzoyle introduite et à l'élévation de la température d'expérience.

VII. — La nature des solvants influe sur la marche de la polymérisation, mais cette influence est spécifique et ne dépend ni de la fonction chimique ni du poids moléculaire du solvant.

VIII. — La polymérisation sous l'action de la chaleur se fait plus rapidement dans l'azote que dans l'air ou l'oxygène, car la période d'inhibition correspond à la période d'absorption d'oxygène avec formation de peroxydes.

IX. — Le peroxyde de benzoyle est un catalyseur plus actif que les peroxydes des méthacrylates à même taux d'oxygène. La polymérisation en présence de peroxyde de benzoyle est plus rapide et donne des polymères moins élevés que la polymérisation de méthacrylate peroxydé, à même taux d'oxygène.

X. — La polymérisation des méthacrylates sans solvant est plus rapide et donne des polymères de degré de polymérisation plus fort que la polymérisation en solution. La température, de même que la teneur en catalyseur, jouent un rôle important, car la vitesse de la polymérisation leur est proportionnelle, alors que pour le degré de la polymérisation c'est l'inverse qui a lieu.

XI. — La copolymérisation des deux méthacrylates est régulière et donne des résultats proportionnels à la constitution du mélange, tandis que la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec l'acétate de vinyle montre une influence de plus en plus inhibitrice des quantités croissantes d'acétate de vinyle.

XII. — La polymérisation sous l'action des rayons ultra-violets est retardée par la présence d'oxygène ; ce retard est causé par l'absorption de l'oxygène avec formation de peroxydes.

XIII. — Après la période d'absorption d'oxygène (période d'induction), qui est fonction de la teneur en peroxydes, la polymérisation proprement dite se fait avec dégagement d'oxygène.

XIV. — La polymérisation dans l'atmosphère d'azote ou sans atmosphère ne montre pas de période d'induction aussi marquée, et se poursuit régulièrement dès le début.

On peut donc conclure que les méthacrylates de méthyle et d'éthyle sont des corps très facilement autoxydables sous l'action de la chaleur et sous l'influence des rayons ultra-violets et que leur polymérisation est fortement influencée par la présence d'oxygène qui s'unit à eux pour former des peroxydes. Nous pouvons donc, en nous basant sur les résultats de nos expériences, confirmer la théorie de la polymérisation proposée par MEUNIER et VAISSIÈRE pour les dérivés vinyliques (*loc. cit.*), qui met en évidence le rôle de l'oxygène.

RENOIS BIBLIOGRAPHIQUES

1. REDTENBACHER, *Ann.*, 1843, 113-148.
2. TRILLAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, 29, 41.
3. U. S. P. 1911219, 30 mai 1933.
4. RÜBER et SCHELTIG, *Z. phys. Chem.*, 1904, 48, 348.
5. MOUREU, *Ann. Chim.*, 1894, 2, 172.
6. D. R. P. 607483, 29 décembre 1934.
7. D. R. P. 553179, 1929.
8. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 6879.
9. VAN DER BURG, *Rec. Trav. Chim.*, 1922, 41, 21.
10. D. R. P. 365530, D. R. P. 571123, 1929.
11. *Chem. Abs.*, 1937, 31, 1433.
12. LINNEMANN, *Ann.*, 1872, 163, 369.
13. ROEHM, *Ueber Polymerisationsprodukte der Acrylsaure*. Thèse, Tübingen, 1901.
14. STAUDINGER, voir 15, 17, et 18.
15. STAUDINGER et KOHLSCHÜTTER, *Ber.*, 1931, 64, 2091.
16. ELLIS, *The Chemistry of Synthetic Resins*, p. 1069.
17. STAUDINGER et URECH, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 111.
18. STAUDINGER et TROMMSDORFF, *Ann.*, 1933, 502, 207.
19. *Brit. Chem. Abs. B.*, 1932, 764.
20. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 5577.
21. CASPARY et TOLLENS, *Ann.*, 1873, 167, 248.
22. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 5964.
23. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 4345, 3261.
24. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 2988.
25. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 483.
26. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 735.
27. *Chem. Abs.*, 1930, 24, 1120.
28. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 2692.

29. *Brit. Chem. Abs. B.*, 1935, 138.
30. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 3417.
31. *Brit. Chem. Abst. B.*, 1936, 1194.
32. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 3807.
33. ELLIS, *livre* (16), p. 1073.
34. SCHMITT, *Brit. Chem. Abs. B.*, 1932, 507.
35. B. P. 445488.
36. D. R. P. 632951, 1935.
37. B. P. 455742.
38. J. S. C. I. 1917, 36, 296.
39. *Chemical Age*, 1932, 27, 472.
40. *Chem. Abs.*, 1929, 23, 1731.
41. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 556.
42. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 4853.
43. *Brit. Chem. Abs. B.*, 1932, 507.
44. *Zentr.*, 1936, 2, 2619.
45. *Chem. Abs.*, 1930, 24, 1417.
46. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 5580.
47. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 818.
48. *Chem. Abs.*, 1914, 8, 2268.
49. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 3393.
50. *Chem. Abs.*, 1930, 24, 5650.
51. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 7437.
52. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 3627.
53. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 528.
54. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 4660.
55. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 6035.
56. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 3941.
57. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 270, 1207.
58. *Brit. Chem. Abs. B.*, 1935, 162.
59. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 357.
60. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 4944.
61. *Chem. Abs.*, 1930, 24, 1236, 2846.
62. *Chem. Abs.*, 1933, 27, 3788.
63. *Chem. Abs.*, 1931, 25, 3136.
64. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 2053.
65. *Chem. Abs.*, 1934, 28, 6956 et 1935, 29, 1181.
66. *Chem. Abs.*, 1932, 26, 2085 et 1933, 27, 1236.
67. *Brit. Chem. Abs. B.*, 1932, 851.
68. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 1901, 2293.
69. *Revue des Mat. Plast.*, 1936, 342.

70. VAN DER BURG, *Réc. Trav. Chim.*, 1922, 41, 22.
71. D. R. P. 580351, 1933.
72. B. F. 804048, 1936.
73. MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, 1893, 9, 390.
74. B. P. 333079, 1931.
75. *Chem. Abs.*, 1931, 25, 524.
76. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 2291.
77. FRANKLAND et DUPPA, *Ann.*, 1865, 136, 12.
78. LOSSEN et GERLACH, *Ann.*, 1905, 342, 133.
79. MARKOWNIKOFF, *Zeitschr. f. Chem.*, 1866, II, 502.
80. HOPE et PERKINS, *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 775. THORPE, *ibid.*, 77, 947.
81. B. F., 747085, 1932.
82. WAGNER et JAUREGG, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 61.
83. WILGUNDT, *Deutsch. Chem. Ges.*, 1882, 2305.
84. U. S. P. 2020685, 1935, et U. S. P. 2013648, 10 septembre 1935.
85. U. S. P. 2028012, 14 janvier 1936.
86. STAEDLER, *Ann. Chem. Phys.*, CXI, 320.
87. U. S. P. 1984415, 1934.
88. B. P. 416007, 1935.
89. CRAWFORD, B. P. 427810, 1935 ; B. P. 440967, 1935 ; B. P. 437197, 1935.
90. *Chem. Abs.*, 1935, 29, 5857.
91. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 2207.
92. B. P. 407222, 1935.
93. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 2918, 8152.
94. *Chem. Abs.*, 1935, 28, 814.
95. *Chem. Abs.*, 1936, 30, 4515.
96. MJOEN, *Ber.*, 1879, 30, 122.
97. B. F. 809390, U. S. P. 2030901, 8 février 1938.
98. U. S. P. 2008719, 23 juillet 1935 ; U. S. P. 2044353, 16 juin 1936 ;
U. S. P. 2045660, 30 juin 1936.
99. B. P. 427494, 25 avril 1935.
100. STRAIN, *Ind. and Eng. Chem.*, 1938, 30, 345.
101. STRAIN, *Ind. and Eng. Chem.*, 1939, 31, 382.
102. *Rev. des Mat. Plast.*, 1937, 116.
103. U. S. P. 2024389, 17 décembre 1935.
104. U. S. P. 1997572, 10 avril 1936.
105. U. S. P. 2013295, 3 septembre 1935.
106. U. S. P. 2044608, 16 juin 1936.
107. U. S. P. 2046885, 7 juillet 1936.
108. U. S. P. 1980483, 1935.

109. ROEHM, *Chemische Fabrik*, 1936, 9, 529.
 110. NEHER, *Ind. and Eng. Chem.*, 1936, 28, 267-270.
 111. BLAISE et LUTTRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, 33, 635, 760. ; —
COURTOT, *ibid.*, 1906, 35, 111 et 127.
 112. VAISSIÈRE, *Contribution à l'étude des résines vinyliques*, Thèse, Lyon, 1937.
 113. HIBBEN, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937), 706.
 114. MONNIER, SUSZ et BRINNER, *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1349.
 115. MEUNIER et VAISSIÈRE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1938, 206, 677.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	I
CHAPITRE I. — Préparation du méthacrylate d'éthyle.	25
CHAPITRE II. — Propriétés physiques des méthacrylates.	33
CHAPITRE III. — Contrôle de la marche de la polymérisation.	37
CHAPITRE IV. — Présence et dosage des peroxydes dans les méthacrylates.	43
CHAPITRE V. — Polymérisation des méthacrylates en solution sous l'action de la chaleur en présence de peroxyde de benzoyle	51
CHAPITRE VI. — Polymérisation des méthacrylates dans divers solvants.	57
CHAPITRE VII. — Influence de l'atmosphère ; activité du peroxyde de benzoyle ; copolymérisation ; polymérisation sans solvant	65
CHAPITRE VIII. — Polymérisation par les rayons ultra-violet.	73
CHAPITRE IX. — Théorie de la polymérisation des méthacrylates.	83
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	89
RENOIS BIBLIOGRAPHIQUES.	93

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Gaz naturels et Gaz de Cracking

Lu et accepté :

Le Président : L. MEUNIER.

Les Membres du Jury :

M. LEMARCHANDS.

J. COLONGE.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE LYON,

R. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 6 juin 1939

LE RECTEUR,

PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

A. LIRONDELLE.

